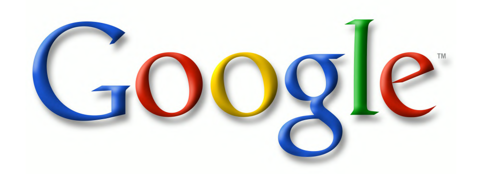






's

Chemie

r Fachgenossen

m

ität Bern

beitete Auflage

ung I

Lithium, Natrium

raim

ersität Bern

handl

Gmelin-Kraut's

Handbuch
der
anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim

o. ö. Professor an der Universität Bern

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

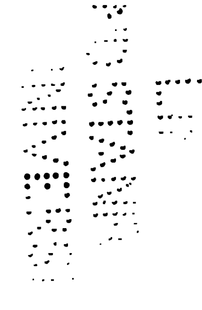
Band II, Abteilung I

Kalium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Natrium

Bearbeitet von

Dr. Fritz Ephraim

Privatdozent an der Universität Bern

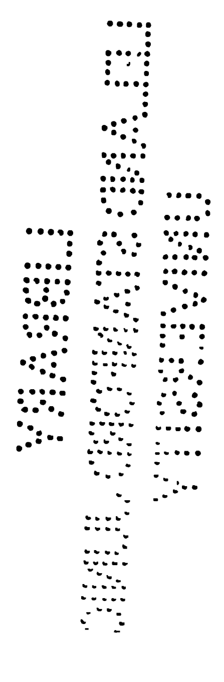




Heidelberg 1906

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Archiv Nr. 135



Vorwort

zur ersten Abteilung des zweiten Bandes.

Die erste Abteilung des zweiten Bandes enthält die Kapitel: Kalium Rubidium, Cäsium, Lithium und Natrium. Sie ist von Herrn Dr. Fritz Ephraim, Privatdozent an der Universität Bern, bearbeitet.

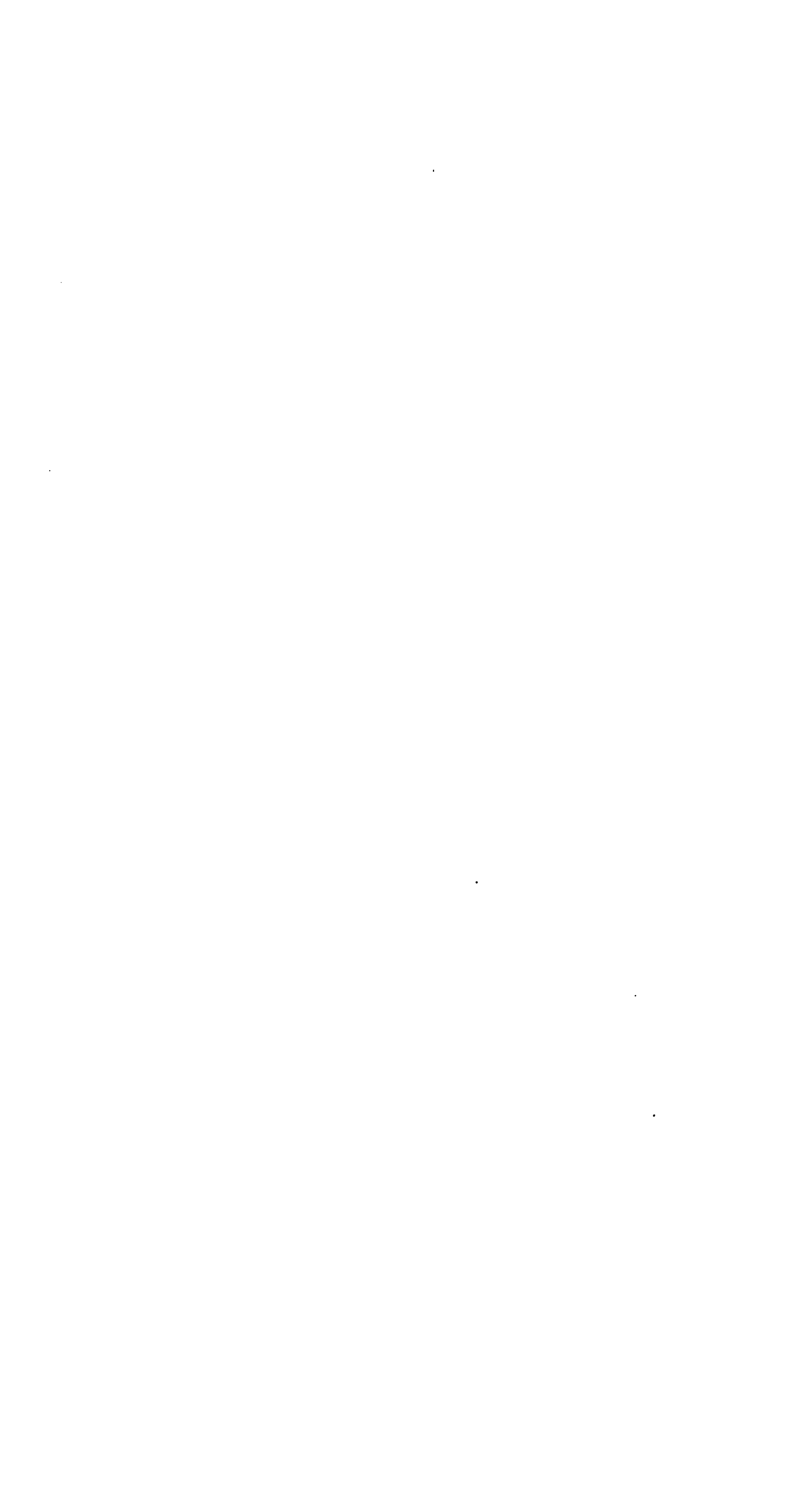
Den kristallographischen Teil des ganzen Werkes besorgt Herr Dr. H. Steinmetz, Assistent am Mineralogischen Institut der Universität München. Es war bei dem vorliegenden Bande nicht mehr möglich, die betreffenden Aenderungen und Ergänzungen im Texte selbst anzubringen. Sie finden sich im „Nachtrage" und ist die Originalliteratur nur bei den daselbst neu aufgenommenen Messungen angegeben. Bei den übrigen findet sie sich im Text.

Text und Nachtrag bringt für die abgehandelten Elemente die Literatur bis Mitte Februar 1906.

Im übrigen wird auf das Vorwort der ersten Abteilung des ersten Bandes, welche Ende des Jahres vollständig erschienen sein wird, verwiesen.

Bern, 1. Oktober 1906.

Carl Friedheim.



Verzeichnis

der in Bd. II, Abt. I für die Bezeichnung der Zeitschriften benutzten Abkürzungen.

In der folgenden Zusammenstellung sind nur solche Abkürzungen, welche im Texte nicht ohne weiteres verständlich sind, angeführt und übertragen worden.

Bei Zeitschriften, welche nicht mehr erscheinen, ist die ausführliche Bibliographie beigefügt.

Die Titel selbständiger Werke sind im Texte in der Weise wiedergegeben, daß eine Uebertragung an dieser Stelle nicht notwendig ist.

Abkürzung	Zeitschrift
Analyst	The Analyst, London.
Americ. Chem. J.	American Chemical Journal, Baltimore.
Americ. Chemist.	The American Chemist.
Americ. J. Physiol.	American Journal of Physiology, Boston Mass.
Americ. J. sci (Sill.)	The American Chemical Journal of Sciences and Arts, SILLIMAN-DANA, New Haven und New York.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begr. von LIEBIG, Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände.
Ann. chim. anal. appl.	Annales de Chimie analytique, Paris.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique, Paris.
Ann. Min.	Annales des Mines, Paris.
Ann. Phil. (Ann. of Phil.)	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820 by TH. THOMSON, Band 17 bis 28 als „New Series" by RICHARD PHILIPPS 1821 bis 1826.
Ann. sc. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure, Paris.
Anz. Wien. Akad.	Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Arb. Kais. Ges.-Amt.	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Berlin.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Leipzig.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie, Hannover und Halle.
Arch. phys. nat.	Archive des sciences physiques et naturelles. Genève.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie, Halle.
Atti dei Linc.	Atte della Reale Accadem[illegible]
Ber.	Berichte der deu[illegible] Berlin.
Ber. Berliner Akad.	Sitzungsbericht[illegible] Wissenschaf[illegible]

Ber. Dtsch. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft, Berlin.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse, Wien.
Berg- u. hüttenm. *Zeit.*	Berg- und hüttenmännische Zeitung, Leipzig.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände.
Boll. Chim. Pharm.	Bolletino chimico farmaceutico, Mailand.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von Rud. Brandes. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Academie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique, Bruxelles.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la société chimique, Paris.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société minéralogique de France, Paris.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, Hamburg und Leipzig.
Chem. Gaz.	Chemical gazette v. W. Francis. 1842 bis 1859. London.
Chem. Ind.	Die chemische Industrie, Berlin.
Chem. N.	The Chemical News, London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung, Köthen.
Cimento	Il Cimento, Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences, Paris.
Crell Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie von Dr. Lorenz Crell. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Vidensk. Selks. Forh.	Oversight over det Kgl. Danske Videnskabnes Selskabs Forhandlingen, Kopenhagen.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal, Stuttgart.
Edinb. J. of Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburg und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal Edinbourgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh philosophical (und New philosophical) Journal by Rob. Jameson. 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.
Gazz. chim. (ital.)	Gazzetta chimica italiana, Palermo.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. Gehlen. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Journal für die Chemie und Physik von A. F. Gehlen, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. Gehlen. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schweigg.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. Gilbert. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
Gren A. J. und Gren N. J.	Journal der Physik von F. A. Gren. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Jahrb. Miner	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Stuttgart.

Abkürzung	Titel
J. Americ. Chem. Soc.	Journal of the american chemical Society, New York.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen.
J. Chem. Soc.	Journal of the chemical Society, London.
J. Chim. med.	Journal de Chimie médicale, Paris.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique, Paris.
Jenaische Ztschr. oder Jenaische Z. Med. Naturw.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
J. f. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, München.
J. of Phys. Chem.	The Journal of Physikal Chemistry, Ithaca, U. S. A.
Journ. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par ROSIER, dann von DELAMETHÉRIE, dann von BLAINVILLE. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände.
Journ. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute, Philadelphia.
J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab Journal de pharmacie et de chimie. (s. d.)
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie, Paris.
J. Phys.	identisch mit Journ. Chim. Phys.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie, Leipzig.
J. pr. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer von HERBERGER und WINCKLER, C. HOFFMANN und WINCKLER, WALZ und WINCKLER. Landau bis 1853. 27 Bände.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe, St-Pétersbourg.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of science, imperial university of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of chemical Industry, London.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie" von K. W. G. KASTNER. Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Vgl. unter Danske.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska vetenskaps Academien Handlingar, Stockholm.
Laboratory	Laboratory London 1867, 2 Bände.
Landwirtsch. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen, Berlin.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie, zuerst von HAENLE, dann von GEIGER. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Mém. de l'acad. des scienc.	Mémoires de l'Académie des Sciences, Paris.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie. Wien.
Monit scient.	Moniteur scientifique de Quesneville, Paris.
Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tydschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie onder redactie von Prof. H. WEFERS BETTINK en C. GULDENSTEEDEN EGELING, Haag 1884 bis 1902, erschien von 1868—1881 unter dem Titel Nieuw Tydschrift voor de Pharmacie in Nederland onder redactie von P. J. HAAXMANN und 1882—1888 onder redactie von P. J. HAAXMANN en W. A. L. LEGEBEKE.
N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Mineral.	Neues Jahrbuch für Mineralogie. Stuttgart.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. WA[illegible] und F. L. WINCKLER, dann von [illegible] 72. 38 Bände. Speyer.
Nova Acta Upsal.	[illegible] um. Upsala.
N. Quart. J. of sci.	[illegible] ur and Art. [illegible] 1827

N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München 1852 bis 1876.
N. Tr.	Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände, und 1817 bis 1834, 27 Bände.
Oefers. af k. Vetensk. Akad. Färh.	Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademien Handlingar, Stockholm.
Pharmac. J. oder Pharm. J.	The pharmaceutical Journal and Transactions, London.
Pharm. Centr.	Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 Chemisches Centralblatt.
Pharm. Centralh.	Pharmaceutische Centralhalle, Berlin.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post, Wien.
Pharm. Trans.	vgl. Pharmac. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie von C. C. Witstein. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung, Berlin.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal, by Tilloch (and Taylor). London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann wieder von 1851 ab erscheinend.
Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Phillips. 1832 bis 1850, 37 Bände.
Phil. Trans.	vgl. Trans. Roy. Soc.
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift (Riecke und Simon), Leipzig.
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann. Von 1900 ab Drude's Annalen.
Polyt. Centr.	Polytechnisches Centralblatt, Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt a. M. 1846, 49 Bände.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
Quart. Journ. of Sc.	vgl. N. Quart. J of sci.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Receuil de travaux chimiques des Pays-Bas, Leiden.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner, der erste Band von A. F. Gehlen. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Repert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Comptes Rendus des applications de la Chimie en France et à l'Etranger, par Ch. Barreswill, avec la collaboration de Daniel Köchlin, Hervé Mangou, Em. Kopp, de Clermont pour la France; Knapp, Böttger, Sobrero, Rosing, Boutlerow pour l'Etranger. 5 vols. 8°. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société Chimique de Paris.
Report. of Pat. Invent.	Report. of Patent Inventions, London.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale, Florenz.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. Al. Nic. Scherr. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Halle 1817, 1 Band.
Schw.	Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger, später in Verbindung mit D. Meinecke, dann mit Fr. W. Schweigger-Seidel, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Z. f. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie, Zürich.

Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von GÖTTLING, bis 1819 von BUCHHOLZ, bis 1829 von TROMMSDORFF. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.
Techn. J. B.	vgl. WAGNER's J. B.
Tidskr. för Phys. og Chem.	Tidsskrift en Nyt Tidsskrift for Physik og Chemi, Kopenhagen.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science, Halifax.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. R. Soc. of Edinbourgh	Transactions of the Royal society of Edinbourgh.
Upsala Laekefoer. Farh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
Vidensk. Selsk. Skr.	vgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.
Viertelj. prakt. Pharm.	vgl. Viertelj.
Wagners Jahresb.	RUDOLF VON WAGNER's Jahresberichte über die Leistungen der chemischen Technologie, Leipzig.
Wiedem. Ann.	Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Seit 1900 Annalen der Physik (DRUDE), Leipzig.
Wiedem. Ann. Beibl.	Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen, Leipzig.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie, Hamburg und Leipzig.
Zeitschr. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; nachher „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von ERLENMEYER, LEWINSTEIN u. a. 1858 bis 1864, 7 Jahrgänge. Erlangen. — Neue Folge, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Zeitschr. Pharm.	Bis 1860 Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben von H. HIRZEL, Leipzig.
Zeitschr. Phys.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von BAUMGARTNER, seit 1837 von HOLGER. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie, Halle.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, herausgegeben von GIEBEL und HEINTZ, jetzt von BRANDES unter dem Titel: Zeitschrift für Naturwissenschaften, Stuttgart.
Z. kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Leipzig.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöcheometrie und Verwandtschaftslehre, Leipzig.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
abs. oder absol. absolut.
Ae. Aether.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
At.-Gew. Atomgewicht.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_{4}. Spez. Gew. bei 20°, bzw. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
mkr. mikroskopisch.
n. normal: dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Rk. Reaktion.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

Im „Nachtrag" (Seite 478 bis 511) sind noch einzufügen:

Auf S. 70 ist vor Z. 15 v. o.:

Da. *Monokaliumsulfamid.* $SO_2(NH_2)(NHK)$. — Man fügt zu der Lsg. von 1 Mol. $SO_2(NH_2)_2$ in flüssigem NH_3 1 Mol. KNH_2, welches gleichfalls in flüssigem NH_3 gelöst ist. Weißer, amorpher Nd., der sich auf Zusatz von mehr $SO_2(NH_2)_2$ oder NH_2Na nicht merklich löst. Enthielt 26.70% K, Rechn. 29.10%. FRANKLIN u. STAFFORD (*Americ. Chem. J.* 28, (1902) 96).

Db. *Dikaliumsulfamid.* $SO_2(NHK)_2$. — Entsteht wie die Monokaliumverbindung bei Anwendung von 2 Mol. NH_2K. Milchiger, amorpher Nd., nur schwierig mit NH_3 auszuwaschen.

	Berechnet.	FRANKLIN u. STAFFORD. Gefunden.
N	16.29	13.78
S	18.59	19.43
K	45.41	44.26

Bei Anwendung eines großen Ueberschusses von NH_2K entstand ein Produkt mit 49.62% K. Es ist fraglich, ob dasselbe mit KNH_2 verunreinigt war, oder ob etwa ein höher substituiertes K-Salz beim Auswaschen derart hydrolysiert wurde.

Auf S. 151, Z. 7 v. o. lies KBO_2 anstatt KBO_3.
Auf S. 180, Z. 14 v. u. lies CASTNER anstatt BEHRINGER.
Auf S. 457, Z. 15 v. u. lies ALDER anstatt ADLER.
Auf S. 512, Z. 21 v. o. lies HUGOUNENQ statt HUGONEUQ.

Inhalt

der ersten Abteilung des zweiten Bandes.

Kalium.

Metall.

Kalium und Wasserstoff.

Kalium und Sauerstoff.

Kalium und Stickstoff.

Kalium und Schwefel.

Kalium, Schwefel und Stickstoff.

Kalium und Selen.

Kalium, Schwefel und Selen.

Kalium und Fluor.

Kalium und Chlor.

Kalium und Brom.

Kalium und Jod.

Kalium, Halogene und Schwefel (Selen).

Rubidium.

Metall.

Rubidium und Wasserstoff.

Rubidium und Sauerstoff.

Rubidium und Stickstoff.

Rubidium und Schwefel.

Rubidium und Selen.

Rubidium und Fluor.

Rubidium und Chlor.

Rubidium und Brom.

Rubidium und Jod.

Rubidium, Hal[illegible] Schwefel ([illegible]

Cäsium.

Lithium.

Lithium und Kalium.

Lithium und Rubidium.

Natrium.

Metall.

Natrium und Wasserstoff.

Natrium und Sauerstoff.

Natrium und Stickstoff.

Natrium und Schwefel.

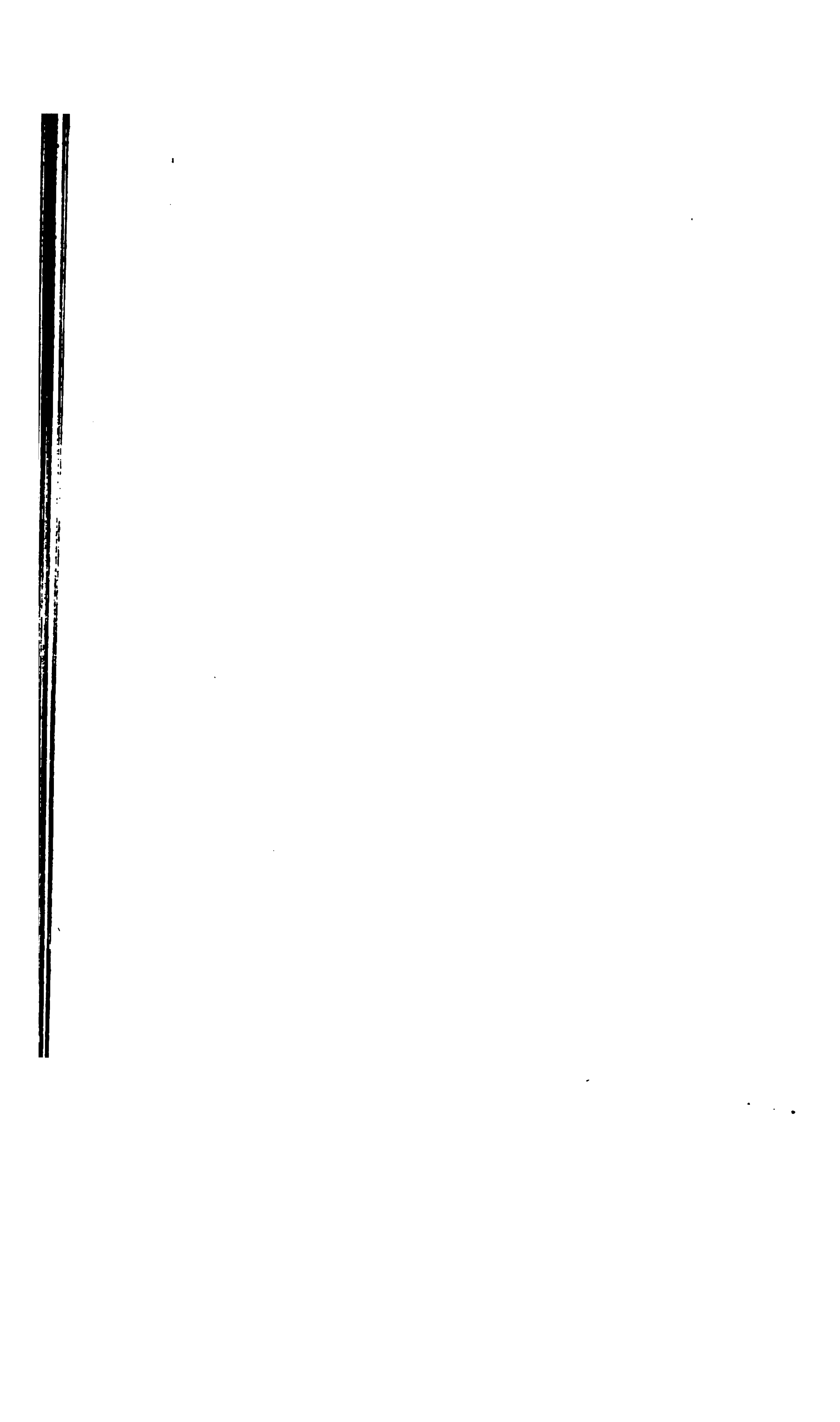
Natrium, Stickstoff u. Schwefel.

Natrium und Selen.

Natrium und Kalium.

Natrium und Rubidium.

Natrium und Lithium.



KALIUM.

Grundlegende Arbeiten über die Reduktion der Alkali- und Erdmetalle:

HUMPHRY DAVY. *Phil. Trans.* **1808**, 1; *Gilb.* **31**, 113; *N. Gehl.* **7**, 595. — *Phil. Trans.* **1808**, 333; *N. Gehl.* **9**, 484; *Gilb.* **32**, 365; **33**, 257. — *Phil. Trans.* **1809**, 39; *Schw.* **1**, 302 u. 324; *Gilb.* **35**, 151 u. **36**, 180. — *Phil. Trans.* **1810**, 16; *Schw.* **3**, 334; *Gilb.* **37**, 35 u. 186.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD, *Recherches physico-chimiques* **1**, 74 bis 386. — *N. Gehl.* **5**, 703; *Gilb.* **29**, 135. — *Gilb.* **32**, 23.
Streitschriften zwischen DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, *Schw.* **1**, 331; *Gilb.* **35**, 179. — *Gilb.* **36**, 204 u. 217. — *Schw.* **1**, 338; *Gilb.* **36**, 222 u. 232.
BERZELIUS u. PONTIN, *Gilb.* **36**, 247. — BERZELIUS. *Gilb.* **37**, 416. — ERMANN u. SIMON. *Gilb.* **28**, 121.
v. JAQUIN, GRUNER, ERMAN u. SIMON, SEEBECK u. RITTER, *Gilb.* **28**, 329 bis 372.
CURAUDAU, *Ann. Chim.* **66**, 97; *Gilb.* **29**, 85; *N. Gehl.* **5**, 699.
TROMMSDORFF, *Gilb.* **30**, 330. — TENNANT, *Ann. Chim.* **93**, 291. — SEMENTINI, *Gilb.* **47**, 225. — LAMPADIUS, *Schw.* **34**, 221. — BRUNNER, *Bibl. univ.* **22**, 36; *Schw.* **38**, 517. — WÖHLER, *Pogg.* **4**, 23 u. 474. — SERULLAS, *Ann. Chim. Phys.*. **21**, 201. — MANTELL, *Ann. Phil.* **22**, 232. — PLEISCHL, *Zeitschr. Phys. v. W.* **2**, 307 u. 343; **3**, 326. — SCHÄDLER, *Ann.* **20**, 2.

Potassium, Kalimetall, Kalibasis.

Geschichte. Das Wort *Alkali* wurde von den Arabern dem in der Asche der Strandpflanzen befindlichen Natriumkarbonat gegeben. Diese Benennung wurde dann auch auf das Ammoniumkarbonat ausgedehnt, sowie auf das Kaliumkarbonat in der Asche der Landpflanzen, welches längere Zeit mit dem Natriumkarbonat für identisch gehalten wurde. Schon früh fand man, daß diese drei kohlens. Alkalien durch Zusammenbringen mit Kalk ätzender werden und unterschied daher die *milden* (d. h. kohlens.) von den *ätzenden* (d. h. reinen) Alkalien. BLACK zeigte 1756, daß diese Veränderung dadurch bewirkt werde, daß der Kalk den milden Alkalien Kohlendioxyd entziehe. — Die älteren Chemiker unterschieden das Ammoniak, als *flüchtiges Laugensalz*, von den *fixen Alkalien*, von denen, nachdem DUHAMEL DU MONCEAU (*Mém. de l'Acad. des scienc.*) 1736, 215) 1736 und MARGGRAF 1758 ihre Verschiedenheit nachgewiesen hatten, das Kali den Namen des *Pflanzenalkalis*, das Natron den des *Mineralalkalis* erhielt, sofern sich das Kali vorzüglich in der Pflanzenasche, das Natron im Steinsalze vorfand. — Nachdem jedoch KLAPROTH (*Beiträge* 2, 39) die Gegenwart des Kalis in weit verbreiteten Gesteinen (im Leucit 1796) dargetan hatte, nahm man in Deutschland das Wort Kali an. Die Franzosen bildeten aus unserem Wort *Pottasche*, die wahrscheinlich daher ihren Namen hat, daß sie ehedem in eisernen Töpfen gebrannt wurde, das Wort *Potasse*, um hierunter das reine Kali zu verstehen. Die Alkalien und Erden galten lange für einfache Stoffe, obgleich schon LAVOISIER in ihnen Metalloxyde, andere Stickstoff vermutet hatten, und obgleich TONDI u. a. aus Erden durch heftiges Glühen mit Kohle Metallreguli erhalten haben wollten, die jedoch größtenteils aus dem Eisen der Ingredienzien und der Tiegel bestanden zu haben scheinen. H. DAVY gelang es zuerst 1807, mit Hilfe einer starken VOLTA'schen Batterie aus dem Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Baryumhydroxyd, Strontiumhydroxyd und Calciumhydroxyd die Metalle abzuscheiden und auch bei den [illegible] zu erhalten, welche Versuche [illegible]ders durch G[illegible] bestätigt und erweitert [illegible] Mit [illegible] dungen des Kaliums [illegible] gekannt und für

Vorkommen. Als neutrales und saures Kaliumsulfat in vulkanischen Produkten, als Kalium-Calciumsulfat im Syngenit, als Kalium-Magnesiumsulfat mit oder ohne Magnesiumchlorid im Kainit und Pikromerit, und mit Calciumsulfat im Polyhalit; als Kalium-Aluminiumsulfat im Kalinit, Alunit und Löwigit, als Kalium-Natrium-Eisensulfat im Gelbeisenerz, Kalium-Kupfersulfat im Cyanchroit (*Dana's Syst.* 649). — Als Kaliumchlorid den Sylvin, als Kaliummagnesiumchlorid den Carnallit bildend; als Eisenchlorid-Ammoniumkaliumchlorid, KREMERS (*Pogg.* 84, 79; *J. B.* 1851, 856). — Als Kaliumnitrat. — In vielen Silikaten; und zwar als wesentlicher, nie fehlender Bestandteil im Muskovit (Kaliglimmer), Cryophyllit, Orthoklas, Leucit, Apophyllit und Glaukonit. Gleichfalls als regelmäßiger Bestandteil, aber vielleicht als Ersatz für Natrium, Calcium oder Magnesium im Magnesiaglimmer (Plogopit und Biotit), Lepidomelan, Astrophyllit, Lepidolith, in einigen Werneriten, im Nephelin, Hauyn, in einigen Anorthiten (Latrobit), einigen Labradoriten, im Hyalophan, Gismondin, Herschelit, Philippsit oder Kalkharmotom, Pinit und seinen Varietäten, Kataspilit, Margarodit, Damourit, Euphyllit, Oellacherit. In vielen anderen als accessorischer Bestandteil, z. B. in einigen Amphibolen (veränderte Thonerde-Amphibole enthalten bis zu 3.4 % K_2O), im Andesin bis 4 %, Analcim (einmal bis 4.5 %), Chabasit (3.0 %) Cimolit (3.9 %), Eudialit, Fahlunit, Gmelinit, Heulandit, Hyamelan (3.9 %), Melitit, Natrolit Nosit, Oligoklas, Palagonit, Pectolit, Petalit, in einigen Pyroxenen, im Serpentin, Turmalin Vesuvian, Wernerit, Zoisit, und zwar in den meisten genannten Mineralien bis zu 1.5 %. — In allen oder in den meisten Thonen, MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 19), accessorisch in Osteolithen und Triphylinen; in sehr kleiner Menge im Kalkstein der verschiedensten Formationen [in den Kalksteinen Württembergs zu 0.036 bis 0.304 % K_2CO_3, SCHRAMM (*J. prakt. Chem.* 47, 440; *J. B.* 1849, 816), im Braunstein, Eisenglanz, KUHLMANN, WÖHLER u. BERINGER (*Ann.* 41, 124 u. 220)]. Ueber das Vorkommen in Erzen, HARTLEY u. RAMAGE (*J. Chem. Soc.* 65, 533). — In kleinen Mengen im Meerwasser, Wasser des toten Meeres der Salzsoolen, Mineralwasser und vielem Quellwasser. — In den Pflanzen als notwendiger Bestandteil, besonders reichlich in den an Kohlehydraten reichen Pflanzen und Pflanzenteilen, z. B. in den Kartoffeln, Rüben, im Weinstock, Hopfen, Tabak, und in seinen Funktionen nicht durch die anderen Alkalien zu ersetzen. S. LUCANUS (*Landwirtsch. Versuchsst.* 7, 363). Bei Abwesenheit von Kalium vermögen die Chlorophyllorgane der Pflanzen kein Stärkemehl zu bilden und demzufolge überhaupt nicht mehr zu assimilieren. F. NOBBE, I. SCHRÖDER u. R. ERDMANN (*Landwirtsch. Versuchsstat.* 13, 321). Das Kalium tritt in die Pflanze als Kaliumchlorid, als Kaliumsulfat, -phosphat, -nitrat, und vielleicht als -silikat ein, und findet sich in ihr in Verbindung mit Oxalsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Zitronensäure und mit anorganischen Säuren. S. auch Kaliumnitrat. Im Tierkörper als Kaliumphosphat, Kaliumchlorid, Kaliumalbuminat und in anderen Verbindungen verbreitet, und zwar dem Natrium gegenüber in allen festen Geweben (mit Ausnahme der Rippenknorpel überwiegend, im Fleisch fast ohne Begleitung von Natrium. Im Eidotter neben viel, im Eiweiß neben wenig Natrium. Ebenfalls überwiegend dem Natrium gegenüber in der Milch neben mehr Natrium im Blut, in der Lymphe, der Galle (nur die Galle der Seetiere ist kaliumreich) und gegen Natriumverbindungen sehr zurücktretend in kleiner Menge im Harn — Der Schweiß der Schafwolle ist reich an Kaliumsalzen. — Im Sonnenspektrum. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* 27, 279, *Compt. rend.* 86, 317). CORNU (*Compt. rend.* 86, 315, 530).

Darstellung. Vgl. auch die beim Natrium beschriebenen Verfahren. — 1. Durch Elektrolyse. — H. DAVY bringt schwach angefeuchtetes Kaliumhydroxyd in die Kette einer aus 100 bis 200 Plattenpaaren bestehenden VOLTA'schen Säule auf eine mit dem negativen Pol verbundene Platinschale und berührt es mit einem vom positiven Pol ausgehenden Platindraht. Hierbei schmilzt das Kaliumhydroxyd und setzt an der Schale Kaliumkugeln ab. — CASTNER elektrolysiert Kaliumhydroxyd, indem er es konstant höchstens 20° über seinen Schmelzpunkt erhitzt, unter Anwendung eines unten offenen eisernen Behälters, in welchem sich das Metall ansammelt. (*D. R.-P.* 58121.) — HORNUNG u. KASEMEYER (*D. R.-P.* 46334), elektrolysieren in einem die Anode bildenden Kohletiegel unter Anwendung einer hohlen, fast bis auf den Boden reichenden Kathode, durch welche das Material nachgefüllt wird, so daß die Schmelze immer auf derselben Höhe erhalten wird. — Man hängt einen Tiegel aus Magnesit, durch dessen Boden ein 3 mm dicker Eisendraht als Kathode gepreßt wurde, mit der Oeffnung nach unten, um den Luftzutritt zu verhindern in geschmolzenes KOH. Als Anode dient ein 10 cm tief eintauchendes Stück Eisenblech; die Ausbeute beträgt mit 13.4 Amp. bei 15 Volt Klemmenspannung 58 %. LORENZ u. CLARK, (*Z.*

Elektrochem. 9, 269). — Man elektrolysiert Kaliumnitrat in als Kathode dienenden Aluminiumgefäßen; die entweichenden Gase werden durch Einleiten in Wasser auf Salpetersäure verarbeitet. DARLING u. FORREST (*D. R.-P.* 83097). — STOERCK setzt der Schmelze von Kaliumchlorid 20—25 % Kaliumfluorid zu, um dieselbe leichtflüssiger zu machen. (*D. R.-P.* 68335.) — Um bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid die Wiedervereinigung des Chlors mit dem Kalium zu verhindern, elektrolysiert man im Vakuum, wodurch gleichzeitig die Abscheidung aus der geschmolzenen Masse erleichtert wird. SPRENGER (*D. R.-P.* 39554). — LINNEMANN (*J. prakt. Chem.* **73**, 415; *J. B.* **1858**, 116) zersetzt geschmolzenes, mit einer Decke von erstarrtem Salz bedecktes Kaliumcyanid mit Hilfe von 2 bis 4 BUNSEN'schen Elementen und Elektroden von Gaskohle, da Platinelektroden Kaliumplatincyanid erzeugen würden. S. d. Beschreibung des Apparates a. a. O. — Apparate zur elektrolytischen Darstellung von Kalium: BORCHERS (*Z. angew. Chem.* **1893**, 486). BULL (*Engl. Pat. v. 7. Juni* **1892**, *Nr.* 10735).

2. Man biegt einen Flintenlauf am dicken Ende unter einem sehr stumpfen Winkel nach oben, 100 mm vom dünnen Ende entfernt nach unten, so daß das mittlere Stück horizontal in den Ofen zu liegen kommt. Dieses mittlere Stück wird sorgfältig mit Tonkitt umgeben und mit einem Gemenge von Eisendrehspänen, Klavierdraht und Eisenfeile, 400 g oder mehr betragend, gefüllt. In das obere Ende bringt man 120 g Kaliumhydroxyd, verbindet das untere Ende luftdicht mit einer kupfernen, mit Gasableitungsrohr versehenen Vorlage und erhitzt zum schwachen Weißglühen. Man läßt jetzt das bis dahin abgekühlte obere Ende des Flintenlaufs allmählich warm werden, so daß das Hydroxyd schmilzt, durch das Eisen zersetzt wird und Wasserstoff und Kaliumdampf am unteren Ende des Rohrs austreten. Aus 120 g Kaliumhydroxyd werden etwa 18 g Metall erhalten. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. BERZELIUS entfernt im Flintenlauf enthaltenes Oxyd durch Ausglühen im Wasserstoff. — Der Prozeß mißlingt häufig durch Bersten und Abfallen des Tonbeschlages, daher MANTELL eine Tonröhre über den Flintenlauf schiebt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **45**, 857; *Ann.* **105**, 386; *J. B.* **1857**, 58) verschraubt eine eiserne Quecksilberflasche an der Mündung mit einem Eisenrohr, am Bauche, dem Boden nahe, mit einem zweiten, zu der Achse der Flasche rechtwinklig stehenden, setzt die mit oxydfreien Eisendrehspänen oder mit Eisenschwamm gefüllte Flasche in den Gebläseofen, erhitzt (besonders den gewölbten Teil der Flasche, weniger stark den Boden) zum Weißglühen und bringt in das der Mündung eingefügte, in vertikaler Stellung aus dem Boden herausragende Rohr Kaliumhydroxyd in sehr rasch aufeinander folgenden Anteilen. Aus der unteren horizontal liegenden Röhre tritt bei hinreichend raschem Eintragen von Kaliumhydroxyd viel Kaliumdampf aus, bei langsamerem Durchgange des Kaliumhydroxyds, oder nicht genügender Hitze des oberen Teils der Flasche, werden Wasserstoff und Kaliumoxyd erhalten. Der Kaliumdampf wird (etwa nach 8, e) verdichtet. Vgl. Zers. des Kaliumhydroxyds.

3. Durch Rotglühen von Kaliumsulfid mit Eisenfeile. DOLBEAR (*Chem. N.* **26**, 33; *Arch. Pharm.* [3] **1**, 535). Im kleinen angestellte Versuche gaben ermutigende Resultate. DOLBEAR. Es wird reineres Kalium als nach anderen Methoden erhalten. C. KERN (*Ber.* **6**, 1208). Die Methode scheint jedoch technisch nicht benutzt zu werden.

4. Man trägt in geschmolzenes Kaliumhydroxyd Karbid ein, wobei neben Wasserstoff und Kohlenstoff Kalium entsteht. WOLFRAM (*D. R.-P.* 101374).

4a. Man verkokt Teer mit fein verteiltem Eisen oder glüht Ferrocyankalium und reduziert mit dem Rückstand Kaliumkarbonat oder Hydroxyd nach der Gleichung: $3KOH + FeC_2 = 3K + Fe + 3H + CO + CO_2$. CASTNER (*D. R.-P.* 40415).

5. Man setzt Kaliumfluorid oder -silicofluorid in der Hitze mit Calciumkarbid um und erhitzt dann das entstehende Kaliumkarbid höher, wobei Kalium abdestilliert. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 138368).

6. Durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Aluminium in einem Flintenlaufe erhält man

Kaliumkügelchen. BEKETOFF (*Zeitschr. Chem.* [2] 1. 378; *J. B.* 1865. 161). Man erhitzt in einer Retorte erbsengroße Stücke von Aluminium mit Kaliumfluorid oder -silicofluorid. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 140737).

7. 30 g einer Mischung von 1 Mol. Kaliumkarbonat mit 3 At. Mg werden in einem vorher im Wasserstoffstrom reduzierten Eisenrohre auf dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von Wasserstoff allmählich auf helle Rotglut gebracht und das in sehr guter Ausbeute herausdestillierende Metall unter Paraffin aufgefangen. GRÄFE u. ECKARD (*Z. anorg. Chem.* 22, 158). Die Methode wurde angegeben von WINKLER (*Ber.* 23, 44). Ganz gefahrlos und ruhig vollzieht sich die Reaktion, wenn man 56 T. Kaliumhydroxyd, 56 T. Magnesia und 24 T. Magnesiumpulver in einem eisernen Rohr erhitzt. WINKLER. — Bildet sich auch bei Verwendung von Aluminiumpulver statt des Magnesiums. FRANCK (*Bull. soc. chim.* [3] 11. 439). Destilliert auch ab, wenn Kaliumkarbonat im Wasserstoffstrom mit Aluminiumpulver erhitzt wird. FRANCK (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 439).

8. Durch Reduktion von Kaliumkarbonat mit Kohle. CURAUDAU. Man bringt 3 kg Weinstein, der soeben in einem bedeckten Tiegel geglüht und noch mit Kohlenpulver gemengt ist, in eine schmiedeeiserne Quecksilberflasche, versieht diese mit einer eingeschraubten, höchstens 120 mm langen eisernen Röhre, legt sie hinten gestützt in einen gut ziehenden Ofen, so daß das Rohr durch die vordere Wand geht, erhitzt bis zum Auftreten selbstentzündlichen Gases und grüner Dämpfe, verbindet jetzt das vordere Ende des Rohrs mit einer Steinöl enthaltenden kupfernen oder eisernen Vorlage, die einen Ausgang für das sich entwickelnde Kohlenoxyd hat und während der Operation kalt gehalten wird. BRUNNER's, *von* WÖHLER *verbesserte Methode.* CURAUDAU glühte in einem Flintenlaufe entweder verkohlten Weinstein oder ein mit wenig Oel befeuchtetes Gemenge von gleichen Teilen Kaliumkarbonat und Kohle und verdichtete das Kalium an dicken kalten Eisenstangen.

Ueber Einrichtung und Anordnung der Apparate und Ausführung der unter allen Umständen schwierigen und nicht ungefährlichen Operation sind vielfache Vorschriften gemacht. a) Der *Ofen* war in LIEBIG's Laboratorium ein Flammofen. Die Beschreibung von MARESKA und DONNY's Ofen (s. *Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 147), — b) Die Quecksilberflasche wird durch vorheriges Glühen und Herausblasen des Quecksilberdampfes mit dem Blasebalg gereinigt, auch muß man sich überzeugen, daß sie luftdicht schließt. Durch Einleiten von Wasserstoff während des Ausglühens kann sie von Oxyd befreit werden. MARESKA u. DONNY. Zum Schutz gegen das Verbrennen umgeben sie SCHÄDLER u. WERNER (*J. prakt. Chem.* 14, 267) mit einem Beschlage (aus 2 T. zerstoßenen hessischen Tiegeln, 1 T. Pfeifenton und etwas Kuhhaaren oder aus Quarzsand und wenig Ton), der durch ein Drahtnetz gehalten wird; MARESKA u. DONNY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 35, 147; *J. B*, 1851, 330) überstreuen sie bei Beginn des Glühens mit Boraxglas. — c) Der verkohlte Weinstein wird in haselnußgroßen Stücken angewandt. Er muß die durch die Rechnung verlangten Mengen Kaliumkarbonat und Kohle (100 : 17.4), oder doch nicht mehr als 21.3% vom Kaliumkarbonat an Kohle enthalten; ein Gehalt an Kaliumcyanid wirkt nachteilig, nicht ein gegen 10% betragender Gehalt an Calciumkarbonat, MARESKA u. DONNY, welcher nach KÜHNEMANN sogar nützlich ist. Andere Angaben empfehlen einen Ueberschuß von Kohle, so mischt WERNER 10 T. Weinsteinkohle mit gleich viel feinem und 1.5 T. linsengrobem Kohlenpulver und soviel Wasser, daß die Masse nicht staubt. — Statt des geglühten Weinsteins dient auch ein Gemenge von 12 T. Kaliumkarbonat, in Wasser gelöst, mit 5 T. feinem und 5 T. grobem Kohlenpulver, welches völlig ausgetrocknet ist. Ein Ueberschuß von Kohle hindert nach SCHÄDLER das schnelle Verstopfen des Ableitungsrohrs, auch das Schmelzen und Uebersteigen des Gemisches. KUKLA dampft die Lösung von 3 T. Pottasche in Wasser mit 1 T. Mehl zur Trockne ab, verkohlt den Rückstand und trägt ihn nach dem Erkalten mit so viel Wasser befeuchtet, daß er nicht mehr stäubt, in die Flasche. — Zusatz von Eisenfeile gewährt keinen Nutzen. BRUNNER. — d) Das eiserne Verbindungsrohr muß kurz und weit sein und luftdicht schließen. — Die Flasche berührt fast die vordere nicht zu dicke Wand des Ofens, die Oeffnung, durch welche das Rohr austritt, wird mit Lehm verstrichen. Gleich außerhalb des Ofens ist das Rohr mit einem viereckigen Stück Eisen verlötet, um abgeschraubt werden zu können. Diesem ganz nahe folgt der Hals der Vorlage, welcher das Rohr 25 mm lang gut schließend in sich aufnimmt und bis in die Vorlage treten läßt.

) Die Vorlage besteht aus 2 kupfernen Kasten, einem unteren, oben offenen,

Hälfte mit Steinöl gefüllt ist, und einem oberen, nach unten offenen, der in den unteren lose bis zum Boden desselben hineinpaßt, sodaß das Steinöl den Schluß bewirkt. Sie hat drei seitliche Oeffnungen, eine zum Eintritt des eisernen Rohres, gegenüber eine zweite zum Einführen eines Hohlbohrers, falls das Rohr gereinigt werden muß, eine dritte zum Austritt des Kohlenoxyds. Der untere Teil der Vorlage wird mit Eis gekühlt; Wasser darf nicht in die Vorlage gelangen. Das Steinöl muß wasserfrei und rektifiziert sein. — Die Vorlage von Mareska u. Donny ist ein leerer, aus Eisenblech von 4 mm Stärke gefertigter, viereckiger eiserner Kasten mit aufgeschraubtem Deckel, dessen hintere Seite offen ist. Länge 300 mm, Höhe 6 mm, Breite 120 mm im Lichten. Sie wird erst dann angefügt, wenn Kaliumdampf aus dem Verbindungsrohr austritt und während der Operation mit feuchten Tüchern abgekühlt. Tritt der Kaliumdampf zugleich mit Kohlenoxyd in eine große kalt gehaltene Vorlage, so wird kein Metall verdichtet. Mareska u. Donny. — f) Nach drei- bis vierstündigem richtig starkem Feuern ist der Inhalt der Retorte zersetzt, doch können Unfälle die Operation unterbrechen, sei es, daß die Quecksilberflasche ein Loch bekommt, oder daß das Ableitungsrohr sich verstopft. Um letzteres zu verhüten, wird das Rohr rechtzeitig und wiederholt ausgebohrt, wobei die oben erwähnte zweite seitliche Oeffnung zum Einführen des Hohlbohrers dient. Das am Bohrer hängende Kalium schabt man unter Steinöl ab. Ist die Verstopfung des Rohrs nicht mehr ohne Gefahr des gewaltsamen Herausschleuderns zu beseitigen, so mäßigt und stört man das Feuer durch Herausziehen der Roststäbe. — g) Das während der Operation durch die dritte seitliche Oeffnung der Vorlage entweichende Kohlenoxyd enthält außer Steinöldampf einen grauen Nebel von „Krokonsubstanz“, wodurch es leicht entzündlich ist und brennt daher, falls es heiß austritt, langsam mit dunkelrotem Lichte oder mit leuchtender Flamme. Um diese Entzündung zu verhüten und die „Krokonsubstanz“ zu gewinnen, leite man das Gas durch eine meterlange Blechröhre in eine eiserne Flasche, in welchen beiden sich viel „Krokonsubstanz“ absetzt. Glasrohr und Glasflasche sind wegen Gefahr einer Explosion zu vermeiden. — h) Nach beendigter Operation nimmt man die als Kühlgefäß dienende Schale fort, faßt die beiden Teile der Vorlage mit einem Tuche, zieht den oberen Teil von dem eisernen Rohr ab, wozu oft leise Hammerschläge erforderlich sind, verschließt diese Mündung der Vorlage und läßt etwas abkühlen. Hierauf nimmt man sogleich den oberen Teil der Vorlage aus dem unteren heraus, befeuchtet die anhängende Masse mit Steinöl, damit sie sich nicht entzündet, und kratzt sie unter Steinöl ab. Die hierbei oft eintretende Entzündung löscht man durch Bedecken. Verfährt man auf diese Weise, so erfolgt keine Explosion, läßt man dagegen die Vorlage lose verschlossen über Nacht oder länger stehen, so treten beim Auseinandernehmen, oft auch erst längere Zeit nach dem Oeffnen, häufig gefährliche Explosionen ein. Ueber diese Gefahren s. vorzüglich Pleischl (*Z. Phys. v. W.* **3**, 326). — Der Inhalt der Vorlage besteht aus Kaliumkugeln und aus einer kohligen Masse, welche Kalium und Krokonsubstanz beigemengt enthält. Man sucht die Kaliumkugeln mit einer Zange aus, schlämmt das ihnen anhängende schwarze Pulver mit Steinöl fort und bewahrt sie unter Steinöl. — Die schwarze Masse dient entweder, um mittels der Destillation in unten angegebener Weise noch Kalium zu gewinnen, oder bei kleinerem Kaliumgehalt zur Darstellung von rhodizons. und krokons. Kalium, auch läßt sich aus dem eisernen Rohr, welches man möglichst bald abschraubt, nach dem Abkühlen und Tränken mit Steinöl oft noch unreines Kalium herauskratzen. — i) Pleischl erhielt aus 3 k Weinstein 1080 g Weinsteinkohle und aus dieser nach Zusatz von 180 g Holzkohle 278 g Kalium, also 9.2% oder fast die Hälfte alles Kaliums. In den meisten Fällen ist die Ausbeute viel kleiner; so erhielt Brunner 3% des rohen Weinsteins. Mareska u. Donny erhielten aus 800 bis 900 g Weinsteinkohle mindestens 150 g, meist 200 bis 250 g Kalium, Kühnemann (*Dissertat.* Leipzig **1863**; *C.-B.* **1864**, 491; *J. B.* **1864**, 180) auch bei Befolgung von Mareska u. Donny's Verfahren nur 8 bis 12% vom angewandten Kali. — k) *Reinigung.* Das nach (4) erhaltene Kalium enthält Kohle oder eine kohlehaltige Verbindung, welche bewirkt, daß es der Luft ausgesetzt oder unter Steinöl aufbewahrt, schwarz, explosiv und hart wird. Man reinigt 1. Durch Destillation aus einer eisernen Flasche mit Ableitungsrohr (von 270 mm Länge, Mareska u. Donny) und kupferner Vorlage. Es geht anfangs anhängendes Steinöl, dann Kalium über, von dem $^2/_3$ des rohen wiedererhalten werden. Sowohl der Destillationsrückstand, wie das im Ableitungsrohr hängenbleibende Kalium wird an der Luft explosiv. — 2. Durch Auspressen, indem man das Kalium in Leinwand einbindet, unter Steinöl auf 60—65° erhitzt und mittels einer hölzernen Zange durchpreßt, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, aus dem sich durch Destillation noch Kalium gewinnen läßt. Das so gereinigte Kalium ist ebenso frei von Kohle, wie das durch Destillation gereinigte, doch geht beim Auspressen mehr durch Oxydation verloren. Pleischl. — Um käufliches Kalium von der äußeren Oxydschicht zu befreien, bringt man dasselbe in ein beiderseits offenes, am unteren Ende mit Leinwand verbundenes Glasrohr, welches mit Hilfe eines Korks in ein zweites weiteres und unten geschlossenes Rohr eingefügt ist, füllt zur Hälfte mit Steinöl, erhitzt zum Schmelzen des Kaliums und drückt es mit Hilfe eines an einem Glasstabe befestigten Korks durch das Leinen. Harcourt.

Fabrikmäßig kann die Darstellung des Kaliums über das Karbonat in folgenden Weisen vollzogen werden:

a) Man schmilzt 2 T. Kaliumkarbonat oder die analoge Menge Hydroxyd mit 1½ T. Teer, Glukose oder Kohlenwasserstoffen in gußeisernen Tiegeln bei dunkler Rotglut. Die zerkleinerte Schmelze wird sodann auf helle Rotglut erhitzt, wobei Reduktion eintritt; das Kalium fließt aus einer seitlichen Oeffnung in geschmolzenem Zustande ab. THOMPSON u. WHITE (*D. R.-P.* 43235).

b) In einer stehenden Retorte erhitzt man Kohlen zum Glühen und läßt von oben geschmolzenes Aetzkali hindurchfließen. Das entstehende Karbonat fließt unten ab, während die Metalldämpfe aus einer oberen Oeffnung herausdestillieren. NETTO (*D. R.-P.* 45105). — THOWLESS (*D. R.-P.* 45378) läßt das Karbonat oder Hydroxyd in schon erhitztem Zustande zu der stark erhitzten Kohle zufließen.

Für die Darstellung durch Destillation eignen sich besonders Oefen, welche mit reiner Magnesia ausgefüttert sind. PFLEGER (*D. R.-P.* 81438). Ueber Darstellung von Kalium s. auch H. BARKIN u. WITHE (*Ber.* 4, 854), welche feuchten Torf als Reduktionsmittel anwenden.

9. Beim Ueberleiten von Wasserstoff über Kaliumchlorid bei Rotglut bildet sich etwas Kalium. SPRING (*Ber.* 18, 345).

Unter folgenden Umständen kann Kalium aus seinen Verbindungen durch Natrium reduziert werden. a) Erhitzt man Kaliumhydroxyd mit Natriumstücken unter Kautschin, so wird bei einer 171° nicht übersteigenden Temperatur eine Legierung von 76.5% Natrium mit 23.5% Kalium gebildet. G. WILLIAMS (*Chem. N.* 3, 21; *J. B.* 1861, 168). — b) Erhitzt man entwässertes Kaliumacetat zum Schmelzen und trägt Natriumstücke ein, so wird unter heftiger Gasentwicklung eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legierung von Kalium und Natrium gebildet. WANKLYN (*Chem. N.* 3, 66; *J. B.* 1861, 168). — c) Aus Natriumamalgam, s. dieses und Kaliumamalgam. —

Das käufliche Kalium enthält häufig eine Spur Acetylen. BERTHELOT. — Es wird unter Steinöl in verschlossenen, wenig Luft enthaltenden Gefäßen oder in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

Eigenschaften. Silberweißes, stark glänzendes Metall von 0.86507 spez. Gew. bei 15° GAY-LUSSAC u. THÉNARD; 0.875 bei 13°, 0.8766 bei 18°, BAUMHAUER (*Ber.* 6, (1873) 655). 0.8642 bei 0°, 0.8298 beim Schmelzpunkt, Volum von 1 g bei 0° 1.1570 ccm, geschmolzen 1.2051. Ausdehnungskoeffizient: kubischer zwischen 0 und 50° 0.0002498, linearer dgl. 0.000083, kubischer des geschmolzenen Metalls zwischen 70 und 110° 0.0002991. HAGEN (*Wiedem. Ann.* [2] 19, 436). Spez. Gew. bei 0° 0.8624, beim Schmelzpunkt in festem Zustand 0.8514, in flüssigem Zustand 0.8298. Volumänderung beim Schmelzen 2.6%, Ausdehnungskoeffizient fest 0.000299, flüssig 0.0002500 VINCENTINI u. OMODEI (*Wiedem. Ann. Beibl.* 12, 176). Spez. Wärme von —78.5 bis 23.3°: 0.166; von —78—0°: 0.1655. SCHÜTZ (*Wiedem. Ann.* [2] 46, 177; 0.250 in flüssigem Zustand. JOANNIS. Refraktionsäquivalent für $\lambda\infty$ in Salzen sauerstoffhaltiger Säuren 7.51. KANONNIKOW (*J. russ. phys. Ges.* 1884 [1] 119). Durchmesser des Moleküls $^1/_2K_2 = 111.10^{-9}$ cm. JÄGER (*Monatsh.* 8, 498). Kristallisiert bei der Sublimation in Würfeln, welche auf den Schnittflächen Würfelzeichnungen zeigen. PLEISCHL (*Z. Phys. v. W.* 3, 1). Der Bruch zeigt kleine glänzende Kristallflächen. H. DAVY. Durch Schmelzen unter Leuchtgas, teilweises Erstarrenlassen und Abgießen erhält man stumpfe Oktaeder des tetragonalen Systems von grünlichem oder grünlichblauem Schimmer. Polkanten 75°5 bis 76°. LONG (*J. Chem. Soc.* 13, 122; *J. B.* 1860, 115). Härter als Natrium; wird durch Lithium, Blei, Calcium und Strontium geritzt. Der Strich auf Papier ist weißlichgrau und verschwindet rascher als der des Natriums. BUNSEN u. MATTHIESSEN (*Ann.* 94, 107; *J. B.* 1855, 324). Läßt in sehr dünner Schicht das Licht mit blauvioletter Farbe durch. DUDLEY (*Americ. Chem. J.* 14, (1892) 185). — Wird bei 0° brüchig, bei 19° wachs-

weich, bei 25° unvollkommen, bei 58° vollkommen flüssig. H. DAVY. Schmilzt bei 62.5°, BUNSEN [58° QUINCKE (*Pogg.* **135**, 642; *J. B.* **1868**, 20)], ohne vorher allmählich in den breiartigen Zustand überzugehen, BUNSEN (*Ann.* **125**, 368; *J. B.* **1863**, 177). Schmilzt bei 62.1, HAGEN (*Verh. d. phys. Ges. zu Berlin* **1882**, 13; *C.-B.* **1883**, 129); VINCENTINI u. OMODEI (*Wiedem. Ann. Beibl.* **12**, 176); bei 62.5, wird weich bei 54.5°, HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 433). — Setzt man ein Stück Kaliummetall an der Luft einem gelinden Druck aus, so verflüssigt es sich an der Druckstelle und beginnt zu brennen. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 433). Latente Schmelzwärme 0.0157 Kal. für 1 g, d. h. 1.230 Kal. für K_2. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) 381). In geschmolzenem und unter Umrühren sich abkühlendem Kalium bleibt die Temperatur einige Sekunden bei 55.4° stationär und das Metall noch einige Grade unter dieser Temperatur teigig. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 257; *J. B.* **1856**, 43). — Verdampft bei einer dem Rotglühen nahen Hitze in grünen Dämpfen. H. DAVY. Siedepunkt 719—731°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **35**, 563); 667°, PERMAN (*J. Chem. Soc.* **55**, 326). In Glasröhren erscheint der Dampf anfangs als grünes Gas, welches aber nach einigen Sekunden das Glas angreift und undurchsichtig macht. H. RIETH (*Ber.* **4**, 807). Farbe des Dampfes bei lebhafter Rotglut violett. DUDLEY (*Americ. Chem. J.* **14**, (1892) 185). — Spez. Gewicht des Kaliumdampfes bei 1040°, das des Wasserstoffs = 1 gesetzt, = 45, wohl wegen schwieriger Ausführung des Versuchs dem berechneten Werte (39.1) nur annähernd entsprechend. J. DEWAR u. DITTMAR (*Chem. N.* **27**, 121; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, 169). Ist in Dampfform einatomig; DEWAR u. SCOTT (*Proc. Roy. Soc.* **29**, 490), fanden 44.03 und 40.65. SCOTT (*Wiedem. Ann. Beibl.* **12**, 411), fand 37.7. Dampfdichte kaum mit Sicherheit bestimmbar, da alle Gefäße angegriffen werden. V. MEYER (*Ber.* **13**, 391). Kryoskopische Beobachtungen in Quecksilberlösung, RAMSAY (*Chem. N.* **59**, (1889) 174) bestätigen die Einatomigkeit. —

Sehr guter Leiter der Wärme, H. DAVY; leitet die Elektrizität weniger gut als Natrium, Magnesium, Calcium und Kadmium. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, 428; *J. B.* **1858**, 108). LAMY (*Compt. rend.* **43**, 693; *J. B.* **1856**, 203). Elektrische Leitfähigkeit: fest, bei 10° 15.05×10^4, flüssig, bei 100° 6.06×10^4 L. B., 717. Nächst dem Caesium und Rubidium das elektropositiveste Metall. BUNSEN. Verdrängt Zinn, Blei und Zink aus deren Amalgamen, wird durch Natrium verdrängt. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **16**, 321). Ionenbeweglichkeit bei 25° = 71.3 BOLTWOOD (*Z. physik. Chem.* **22**, 132), bei 18° 64.7 (Temperaturkoeffizient 0.0217) L. B. 237. — Frische Schnittflächen, sowie der Strich des Kaliums auf einer weichen Oberfläche leuchten bei gewöhnlicher Temperatur einige Minuten rötlich, LINNEMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, 128; *J. B.* **1858**, 116); sie leuchten bei der langsamen Oxydation mit weißlichem Lichte. H. BAUMHAUER (*J. prakt. Chem.* **102**, 123 u. 361; *J. B.* **1867**, 126).

Kalium ist *einwertig.* — Atomgewicht = 39.137. Vgl. Atomgewicht des Chlors. STAS bestimmte den Gehalt des Kaliumchlorats an Kaliumchlorid durch Erhitzen im Mittel von 5 Versuchen zu 60.843%, durch Zerlegen mit Salzsäure im Mittel von 3 Versuchen zu 60.849, im Mittel beider Versuchsreihen zu 60.846%, woraus sich für O = 16 das Atomgewicht 74.593 für Kaliumchlorid und bei Annahme von Cl = 35.457 das Atomgewicht des Kaliums zu 39.136 ergibt. Ferner fällten 69.103 T. Kaliumchlorid im Mittel von 19 Versuchen 100 T. Silber; hieraus folgt 74.583 als Atomgewicht des Kaliumchlorids, 39.126 als das des Kaliums (bei 107.93 für Ag, 35.457 für Cl). 100 T. Silbernitrat fällten (Mittel von 10 Versuchen) 43.876 T. Kaliumchlorid, dieses ergibt (bei 169.974 für $AgNO_3$) 74,5798 für Kaliumchlorid, 39.123 für Kalium. Die vielleicht etwas weniger genauen Versuche über das Verhältnis von Kaliumbromid zu Silber ergeben 100 T. Silber als gleichwertig mit 110.345 T. Kaliumbromid im Mittel von 14 Versuchen, das ist 119.095 als Atomgewicht des Kaliumbromids und (bei Br = 79.951) 39.144 für Kalium. STAS selbst (*Unters. über Atomgewicht u. Proport.* 323 u. 347) leitet aus seinen Versuchen mit Kaliumchlorid die Grenzwerte 39.130 und 39.135, und mit Berücksichtigung der Versuche mit Kaliumbromid den Mittelwert 39,137 für Kalium ab.

[illegible] der *Atomgewichtsbestimmungen und -berechnungen*:

	Beobachtet bez. festgestellt von	Jahr
[illegible]	[illegible] (*Pogg.* 14, 570)	1811
[illegible]	[illegible] (*Compt. rend.* 15, 959)	1842
[illegible]	[illegible] (*Bibl. univ.* 46, 355)	1842—43
[illegible]	[illegible] (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 73, 80)	1846
[illegible]	[illegible] (*Ann. Chim. Phys.* [3] 18, 41)	1846
[illegible]	[illegible] (*Bull. Acad. Belg.* [2] 10, 335)	1865
[illegible]	[illegible] (*Phil. Mag.* [5] 12, 103; *Americ. Chem. J.* 3, 263)	1881
[illegible]	[illegible] u. SEUBERT (*Atomgew. der Elem.*, *Leipzig*)	1883
[illegible]	[illegible] DER PLAATS (*Ann. chim. phys.* [6] 7, 499)	1886
[illegible]	[illegible] (*Z. physik. Chem.* 17, 733)	1893
[illegible]	[illegible] (*Compt. rend.* 116, 383)	1893
[illegible]	OSTWALD, LANDOLT, SEUBERT (*Ber.* 31, 2762)	1897
[illegible]	ARCHIBALD (*Z. anorg. Chem.* 34, 353)	1903
[illegible]	Internation. At.-Gew.-Kommission (*Ber.* 1905, Tafel)	1905

VERBINDUNGEN DES KALIUMS.

[illegible]. Das Kaliumoxyd hat von allen Basen (mit Ausnahme des [illegible] und Rubidiumoxyds) die größte Affinität gegen Säuren und neutra[illegible] am vollständigsten, sodaß bei schwacher Säure die alkalische [illegible] des Kalis vorwaltet. Die Kaliumsalze sind farblos, falls nicht die [illegible] gefärbt ist. Sie sind feuerbeständig, wenn nicht die mit dem Kalium [illegible] Säure leicht zersetzbar ist, und in schwacher Glühhitze nicht [illegible]. Sie verflüchtigen sich leicht und vollständig im Schmelzraum der [illegible]schen Gasflamme, wo die Temperatur 2300° beträgt. Bedarf hierbei [illegible] Kochsalz, als Perle am haardicken Platindraht befestigt, zum Verdampfen 84,2 Sekunden, [illegible] erfordern die gleichen Gewichtsmengen

K_2CO_3	K_2SO_4	KJ	KBr	KCl
272	665,2	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Sekunden und ist daher die Flüchtigkeit dieser Salze [illegible] das Gewichtsverhältnis, in welchem sie in der Zeiteinheit verdampfen, die in derselben Zeit verdampfende Menge des Natriumchlorids als Einheit gesetzt, =

0,310	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

BUNSEN (*Ann.* 138, 263; *J. B.* 1866, [illegible]). [illegible] Kaliumkarbonat [illegible] (*N. Repert.* 16, 554; *J. B.* 1867, [illegible] 1867, 843).

Bei der Verflüchtigung färben die Kaliumsalze den über der Perle befindlichen Teil der Flamme violett. [illegible] nicht flüchtigen Säuren wenigstens dann, wenn man sie mit [illegible] zusammenschmilzt. BUNSEN. [illegible] bei dünnster [illegible] ein tiefblaues [illegible]. In beiden Fällen [illegible] (*Phil. Mag.* [4] 16, [illegible]) [illegible] violette Kaliumflamme [illegible] Kaliumpermanganatlösung [illegible] Die Farbe der Flamme [illegible] Kaliumsalze [illegible] [illegible]. — Das Spektrum der Kaliumsalze zeigt charakteristische Linie im äußersten Rot [illegible] eine zweite charakteristische [illegible] im Violett und ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum [illegible] eine schwache [illegible] Linie

sichtbar. Kirchhoff u. Bunsen (*Pogg.* **110**, 173; *J. B.* **1860**, 603). Messungen des Kaliumspektrums wurden ferner ausgeführt von Wolff u. Diacon (*Compt. rend.* **55** (1862), 334), Huggins (*Trans. Roy. Soc.* **1864**, 154), Lecoq de Boisbaudran (*Spectres lumineux* **1** (1874), 47), Eder u. Valenta (*Ber. Wiener Akad.* **1894**, 61), Roscoe u. Schuster (*Proc. Roy. Soc.* **22** (1874), 362), Lehmann, Kaiser u. Runge (*Ber. Berliner Akad.* **1890**), Liveing u. Dewar (*Trans. Roy. Soc.* **1883**, 174), Hartley u. Ramage, sowie von Ramage (*Proc. Roy. Soc.* **70**, 303), welcher folgende Tabelle gibt:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Int.	Wellenlänge	Schwingungszahl	Int.
7697	—	sehr stark	4951.46	20190.1	1
64	—	sehr stark	4870	528	<1
6939	14407	8	62	562	<1
13	462	7	57	583	<1
5832.25	17141.3	6	29	702	<1
12.53	199.5	5	03	814	<1
02.12	230.8	7	01	823	<1
5782.74	288.1	6	4789	836	<1
5359.96	18651.8	4	67	972	<1
43.38	709.6	2.5	60	2100.2	<1
40.17	720.9	3	4642.35	432.4	2
23.68	778.9	2	38.6	51.8	<1
5112.76	19553.1	2	4047.39	24700.3	9
5099.83	602.7	1	44.33	719.0	10
97.64	611.1	1.5	3447.56	28997.8	3
85.07	659.4	1	6.55	29006.3	4
4965.61	20132.5	1	?	—	<1
57.	167	<1	3217.36	31072.7	2

Ultraviolettes Spektrum, Hartley (*J. Chem. Soc.* **41**, 84). — Ultrarotes Spektrum, Becquerel (*Compt. rend.* **97**, 71; **99**, 374). Lehmann (*Arch. wiss. Phot.* **2**, 216). — Fluorescenzspektrum des Kaliumdampfes Wiedemann u. Schmidt (*Wiedem. Ann.* [2] **57**, 447). —

Setzt man die Diffusionsgeschwindigkeit des Kaliumhydroxyds gleich 1, so ist diejenige der Natriumsalze mit einbasischen Säuren gleich 1.7, mit zweibasischen Säuren gleich 2.45. De Vries (*Wiedem. Ann. Beibl.* **9**, 160). — Die Salze des Kaliums besitzen gegenüber den entsprechenden des Natriums eine Differenz des Molekularvolums von 10.4. Nicol (*Chem. N.* **54**, 53, 191). — Relative molekulare Kompressibilität und Oberflächenspannung von Kaliumsalzlösungen, Röntgen u. Schneider (*Wiedem. Ann.* [2] **29**, 165). Ueber Molekulardispersion von Kaliumsalzen: Borgesius (*Wiedem. Ann.* [2] **54**, 221). Beim Uebergang der Salze in Lösung in den Ionenzustand werden 61 Kal. entwickelt. Ostwald (*Z. physik. Chem.* **11** (1893), 501). —

Die Kaliumsalze sind in Wasser meistens leicht löslich. Aus ihrer nicht zu stark verdünnten Lösung fällen: Ueberchlorsäure und Ammoniumperchlorat kristallinisches Kaliumperchlorat (selbst aus der Lösung des Kaliumalauns und aus der des Weinsteins, Serullas), Kieselfluorwasserstoffsäure (amorphes, Harting) gallertartiges Kaliumsilicofluorid, Platinchlorwasserstoffsäure hellgelbes, pulvriges oder bei langsamer Abscheidung dunkler gelbes, kristallinisches Kaliumplatinchlorid, aus mikroskopischen Oktaedern bestehend; Weinsäure und saures weinsaures Natrium kristallinisches saures weinsaures Kalium. Diese Niederschläge sind sämtlich in Alkohol unlöslich und …hen in neutralen oder sauren Lösungen, doch verhindern oder verzögern …ige Mineralsäuren [namentlich Borsäure, Barfoed (*Laerebog Analyt.* …nhagen **1863**, 572)] die Fällung durch Weinsäure. Die Reaktions-…r Platinchlorwasserstoffsäure und Weinsäure bei 1 T. Kalium auf etwa

200 T. Wasser. S. HARTING (*J. prakt. Chem.* 22, 49), LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, 527). 1 T. K_2PtCl_6 löst sich in 1050 T. Alkohol von 55 %. — 1 Aeq. Kalium neben 4000 Aeq. Natrium läßt sich mittels Natriumkobaltinitrit noch in Verdünnung von 1:27000 nachweisen; die Reaktion gelingt auch bei Gegenwart kleiner Mengen Essigsäure, Alkalikarbonat, Magnesium oder Calciumsalzen. DE KONINK (*Z. anal. Chem.* 20, 390). ROSENHEIM u. KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* 17, 35). BILLMAN (*Z. anal. Chem.* 39, 284.) ADIE u. WOOD (*J. Chem. Soc.* 77, 1076). VAN LEENT (*Z. anal. Chem.* 40, 569). VAN EYK (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* 6, 136; *C.-B.* 65, I 1162. — Pikrinsäure und Natriumpikrat fällen lange gelbe Nadeln von Kaliumpikrat; bei Anwendung des Natriumpikrats muß die Lösung neutral oder alkalisch sein, falls nicht freie Pikrinsäure mitfallen soll. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit von Kaliumsalzen mit Pikrinsäure liegt bei 2%igen Lösungen. REICHARD (*Z. anal. Chem.* 40, 377). — Schwerlöslich ist auch Kaliumwismutthiosulfat. CARNOT (*Compt. rend.* 83, 390; PAULY (*C.-B.* 1887, 553); CAMPARI (*Z. anal. Chem.* 23, 60); HUYSSE (*Z. anal. Chem.* 36, 512; 39, 9. — Kaliumborfluorid, $KBFl_4$, ist bei gewöhnlicher Temperatur erst in 223 T. Wasser löslich. STOLBA (*C.-B.* 1875, 395). — Ueberschüssige konz. Lösung von Aluminiumsulfat fällt aus neutralen Kaliumsalzen (aus den alkalisch reagierenden nach Zusatz von Schwefelsäure) einen kristallinischen Niederschlag von Alaunoktaedern. Phosphormolybdänsäure (vgl. Erkennung von NH_3) fällt aus sauren Kaliumsalzen noch bei $^1/_{500}$ Verdünnung einen gelben Niederschlag. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] 5, 404; *J. B.* 1866, 794). — Noch Bruchteile eines Milligramms von Kaliumsalzen lassen sich durch eine 10 %ige Lösung von Phosphorwolframsäure erkennen. WÖRNER (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* 10, 4). WAVELET (*Ann. Chim. anal. appl.* 5, 289). RAULIN (*ibid.* 345). — Das Kaliumsalz der m-Monobromazobenzolsulfosäure ist sehr schwer löslich. JANOVSKY (*Monatsh.* 8, 49). Orthonitrophenol in alkoholischer Lösung fällt gelbe, prismatische Nadeln von Orthophenolkalium. TEETER (*Chem. Ztg.* 1887, Rep. 143). — Mikrochemisch durch die rhombischen Tafeln des Kaliumsulfats, REINSCH (*Ber.* 14, 2325), welche bei 90° Drehung des Nikols blaue Ränder mit blauen oder roten Flecken zeigen. Durch die Würfeloktaeder des Kaliumplatinchlorids, STRENG (*Jahrb. Miner.* 1885, 21), als Phosphormolybdat, als Kalium-Wismuthsulfat, BEHRENS S. 30.

Kalium und Wasserstoff.

A. *Wasserstoffkalium.* K_4H_2. — Wird Kalium im Wasserstoff nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so absorbiert es von diesem Gase $^1/_4$ der Menge, welche es mit Wasser entwickeln würde, und wird zum grauen, nicht metallglänzenden, unter der Glühhitze unschmelzbaren Pulver, welches beim Glühen in Wasserstoff und Kalium zerfällt und durch Quecksilber, besonders heißes, in Wasserstoff und Kaliumamalgam zerlegt wird. Es entzündet sich an der Luft, entwickelt mit Wasser $^1/_4$ mehr Wasserstoff, als das in ihm enthaltene Kalium und entzündet sich auf Wasser. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. H. DAVY leugnete die Existenz dieser Verbindung, JAQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, 203) bestätigte sie und gründet auf die Absorption des Wasserstoffs durch Kalium eine Methode, Wasserstoff von Methan und Aethylen zu scheiden. — Kalium kann im Wasserstoffgase geschmolzen werden, ohne Wasserstoff zu absorbieren, aber verschluckt bei 200° sehr langsam, rascher zwischen 300 und 400° 126 Volum dieses Gases (Rechn. nach TROOST u. HAUTEFEUILLE 124.6 Vol.) und wird zu glänzendem, dem Silberamalgam gleichenden Wasserstoffkalium, welches sehr spröde, auf dem Bruch kristallinisch ist und sich beim Schmelzen im Vakuum nicht verändert. Ueber 200° im Vakuum erhitzt, beginnt es eine mit der Temperatur steigende Zersetzung zu erleiden, welche bei den Temperaturen von

330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430°

ihr Ende erreicht, wenn die Tension des entwickelten Wasserstoffs auf

45 58 72 98 122 200 363 548 736 916 1100

gestiegen ist. — Die Verbindung entzündet sich an der Luft. Sie verschluckt

peratur und Druck wechselnde Mengen freien Wasserstoff. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* 78, 807; *Ann. Chim. Phys.* [5] 2, 273).

Der über erhitztes Kalium streichende Wasserstoff erhält die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden und mit lebhafter Flamme und alkalisch reagierenden Nebel zu verbrennen, setzt aber beim Erkalten das Kalium ab und verliert seine Selbstentzündlichkeit. — Bei der Bereitung des Kaliums aus Eisen und Kaliumhydroxyd erhielt SEMENTINI ein an der Luft selbstentzündliches Gas, welches er für *Kaliumwasserstoff* hielt. Es setzt nach BERZELIUS u. BRUNNER beim Erkalten das in ihm verteilte Kalium ab.

Diese Resultate konnte MOISSAN nur mit Einschränkung bestätigen. Derselbe beschreibt:

B. *Wasserstoffkalium. Kaliumhydrid.* — KH. — Man erhitzt in einem Eisenschiffchen befindliches (drahtförmiges) Kalium in einem Strome von trockenem Wasserstoff in einem Glasrohr derart, daß der hintere Teil des Rohres auf 360°, der vordere kälter gehalten wird. Das sich ziemlich langsam bildende Hydrid sublimiert in den kälteren Teil des Rohres, welches man zur Aufbewahrung, nachdem das Schiffchen herausgezogen ist, an beiden Enden verschließt. — Haufwerk feiner weißer Nadeln. Zersetzt sich mit der Feuchtigkeit der Luft sofort unter Entwicklung von Wasserstoff und Hinterlassung von Kaliumhydroxyd. Zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Feuererscheinung unter Zischen und stürmischer Entwicklung von Wasserstoff, ist unlöslich in Terpentinöl, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Spez. Gew. 0.80. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum schon unter Rotglut in Kalium und Wasserstoff, indem es allmählich dissoziiert. Fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Fluorgas Feuer, erglüht in Chlorgas und liefert HCl und KCl. Entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff, wobei Kaliumhydroxyd entsteht und eine geringe Menge Wasser destilliert. Entzündet sich auch an der Luft. Erglüht mit geschmolzenem Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kaliumsulfid. Reagiert bei 100° mit trockenem Acetylen (nicht mit Acetylen und Methan) nach $2C_2H_2 + 2KH = C_2K_2.C_2H_2 + 2H_2$. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1522). Reagiert bei gelindem Erhitzen in Kohlendioxyd unter Glüherscheinung und Bildung von Formiat, (enthält das CO_2 geringe Mengen Feuchtigkeit, so geht die Reaktion bereits bei —85 bis +54° von statten, trockenes Kohlendioxyd reagiert erst über 54°. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 723) dgl. in Schwefelwasserstoff unter Bildung von Kaliumsulfid und Wasserstoff. Reduziert Kupfer- und Bleioxyd bei leichtem Erwärmen, gibt mit Ammoniak unter gewöhnlichem Druck keine Verbindung, wohl aber im zugeschmolzenen Rohr. Dieselbe ist in überschüssigem Ammoniak löslich und gibt bei Erhitzen im Ammoniakstrom auf 400° Kaliumamid. MOISSAN (*Compt. rend.* **134** (1902), 18. Leitet nicht die Elektrizität. MOISSAN (*Compt. rend.* **136** (1903), 591).

		MOISSAN.
K	97.5	97.58
H	2.5	2.4
KH	100.0	99.98

Kalium und Sauerstoff.

1. Kalium bleibt nicht nur in kalter trockener Luft, v. BONSDORFF, sondern sogar bei Verdampfungshitze unverändert. Bei Gegenwart von Ammoniak oxydiert trockener Sauerstoff das Kalium auch bei gewöhnlicher Temperatur WEYL. Vgl. Kalium-Ammonium. Es verbrennt in der Wärme in trockener kohlensäurefreier Luft zu Kaliumperoxyd, s. S. 22. — 2. Es wird an feuchter Luft zu Kaliumhydroxyd; zersetzt, auf Wasser geworfen, dasselbe

unter heftiger Erhitzung, welche bei Gegenwart von Sauerstoff Entzündung des sich entwickelnden Wasserstoffs und des Kaliums selbst veranlaßt und löst sich als Kaliumhydroxyd. Läßt man Kalium unter Quecksilber in eine mit Wasser gefüllte Glocke treten, so löst es sich unter Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwicklung zu Kaliumhydroxyd. Auf Wasser geworfen schmilzt das Kalium zu einer Kugel und verbrennt mit weißem, rotem und violettem Licht; auch das Oxydationsprodukt schwimmt noch einige Zeit als glühende Kugel auf der Flüssigkeit und löst sich zuletzt mit Explosion. Auf Eis erfolgt dieselbe Entzündung. — Schlägt man auf die auf dem Wasser schwimmende brennende Kaliumkugel mit einem Spatel, so erfolgt eine Explosion. COUERBE. — Wirft man eine Kaliumkugel so auf eine mit Wasser benetzte Fläche, daß sie von dieser auf eine trockene Stelle gelangt, so fährt sie fort zu brennen; also entwickelt das Kalium zuerst Wasserstoff, welcher nebst dem Kalium von der Hitze entzündet wird, und die weitere Feuerentwicklung rührt vorzüglich von der Verbrennung des Kaliums her. — Läßt man Kalium in einen im Sauerstoff befindlichen feuchten Eisenlöffel fallen, so steigt ein schön rosavioletter Feuerschweif auf. AL. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* **67**, 172; *J. B.* **1856**, 320). Auf kaltem absoluten Alkohol und solchem von 0.823 spez. Gew. oxydiert sich Kalium mit rotierender Bewegung, doch ohne sich zu entzünden, auf Alkohol von 0.830 entzündet es sich sogleich. A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* **22**, 349; *C.-B.* **1873**, 418). — Verdünnte wäßrige Säuren verhalten sich gegen Kalium wie Wasser, nur daß sie noch rascher wirken. — Ueber die Bewegungen des Kaliums auf benetztem Quecksilber s. SERULLAS (*J. Phys.* **91**, 170; **93**, 120; *Ann. Chim. Phys.* **34**, 192); ERMAN (*Gilb.* **28**, 363), auch die 5. Aufl. I 347 unten. — 3. Das Kalium zersetzt teils bei gewöhnlicher, teils bei einer höchstens bis zum Rotglühen gesteigerten Temperatur Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, die Borsäure, Phosphorsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, unterchlorige Säure, das Stickoxydul und Stickoxyd, die salpetrige Säure und Salpetersäure, und zwar die konz. mit sehr gefährlicher Explosion, KUHLMANN; die arsenige Säure, Arsen-, Molybdän-, Wolfram- und Chromsäure, ferner die Oxyde des Titans, Chroms, Urans, Mangans, Kobalts, Tellurs, Wismuths, Zinks; sämtliche Oxyde des Antimons, Zinns, Bleis, Eisens, Kupfers; das Nickeloxydul, die Oxyde des Quecksilbers, das Silber- und Platinoxyd. Hierbei findet in den meisten Fällen vollständige Reduktion des schweren Metalls statt. Auch aus Bleigläsern reduziert erhitztes Kalium Blei. — Ferner zersetzt das Kalium in der Hitze alle kohlens., phosphors., schwefligs., schwefels., salpeters., arsenigs. und arsensauren, nicht aber die borsauren Salze. Bei Schwermetallsalzen tritt hierbei vollständige Desoxydation ein. — Bei den meisten dieser Zersetzungen findet Feuererscheinung statt; das erzeugte Produkt ist entweder Kaliumoxyd oder ein Kaliumsalz. H. DAVY. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Erhitzt man Kalium in höheren Oxyden des Stickstoffs, so erhält man nur Nitrit und Nitrat, nicht aber ein Oxyd des Kaliums. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 440).

A. *Kaliumsuboxyd.* — Vgl. E. S. 21. —

B. *Kaliumoxyd* oder *Kali.* K_2O. — 1. Man bringt bei Luftabschluß 2 At. Kalium mit 1 Mol. Wasser zusammen oder erhitzt gleiche Moleküle Kalium und Kaliumhydroxyd. — 2. Man erhitzt Kaliumperoxyd heftig. H. DAVY. Wegen Verdampfung von Wasser, teilweiser Oxydation des Kaliums an der Luft und gleichzeitiger Bildung von Peroxyd gelang es G. P. H. KÜHNEMANN (*Dissert.* Leipzig 1863; *C.-B.* 1863, 491) nicht, nach einer dieser Weisen reines Kaliumoxyd zu erhalten. — 3. Erhitzt man aber Kalium bis zum Schmelzen und leitet, ohne weiter zu erwärmen, trockene kohlensäurefreie Luft in richtiger Menge hinzu, so verbreitet sich das Kalium zu einer dünnen glänzenden Schicht, die mit weißem Rauch zu leichtem, grauweißem, pulverförmigem Kaliumoxyd verbrennt. Das so gebildete Kaliumoxyd enthält auf 39 T. Metall 8 T. Sauerstoff. KÜHNEMANN. Vgl. Kaliumperoxyd. S. 22. Durch Erhitzen mit der ber. Menge Salpeter oder KNO_2 bei vollkommenem Luftabschluß wird das Kalium in K_2O übergeführt, bei Luftzutritt oder Ueberschuß des Oxydationsmittels entsteht K_2O_2. Zur Darstellung von K_2O erhitzt man 5 At. Kalium mit 1 Mol. KN[illegible] 3 At. Kalium mit 1 Mol. KNO_2 unter vollkommenem Luftabsch[illegible]

Anilin- u. Sodafabrik (*D. R.-P.* 143216). — 4. Man glüht K_2O_4 mit silberhaltigem Kalium in einem Silbertiegel. Beketoff (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 1, 394; *Bull soc. chim.* [2] **37**, 491). — Grauer, nicht metallglänzender, fester spröder Körper von muscheligem Bruche. Härter und wie es scheint auch schwerer als Kaliumhydroxyd. — Schmilzt etwas über der Rotglühhitze, verdampft nur in sehr hoher Temperatur. H. Davy. Spez. Gew. etwa 2.656. Karsten. Geruchlos, schmeckt sehr ätzend. — Durch schwaches Erwärmen mit Wasserstoff leicht reduzierbar, wobei 71.90 Kal. frei werden. Beketoff (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 311). — Zersetzbar durch Elektrolyse, durch weißglühende Kohle, durch Chlor in der Glühhitze in Kaliumchlorid und Sauerstoff, durch Schwefel in Kaliumsulfid und Kaliumsulfat, durch Phosphor in Phosphorkalium und Kaliumphosphat. — $K_2 + O = K_2O + 97.00$ Kal. Beketoff, $= \ldots . 92.5$ Kal. Berthelot. Wärmeentwicklung von $^1/_2 K_2O$ mit verdünnten Säuren: mit HCN 30, H_2S 77, C_6H_6O 78, $^1/_2B_2O_3$ 100, CO_2 110 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **87**, 671).

			Berzelius.	H. Davy.	Gay-Lussac u. Thénard.
2K	78.26	83.03	83.05	85	83.37
O	16	16.97	16.95	15	16.64
K_2O	94.26	100.00	100.00	100	100.00

C. *Kaliumhydroxyd. Kalihydrat.* — *Aetzstein, Lapis causticus.* — Bildet sich beim Aussetzen des Kaliums an feuchte Luft. 1 Mol. trockenes Kali erhitzt sich mit 1 Mol. Wasser bis zum glühenden Schmelzen des erzeugten Hydrats. Berzelius.

Darstellung. — Die Darstellung des Kaliumhydroxydes ist im allgemeinen vollkommen analog der des Natriumhydroxydes. Es mögen daher an dieser Stelle nur diejenigen Darstellungsmethoden angegeben werden, welche speziell für das Kaliumhydroxyd in Vorschlag gebracht sind, während im übrigen auf die Darstellungsmethoden des Natriumhydroxyds verwiesen wird.

1. *Durch Elektrolyse von Kaliumchloridösungen* (vgl. auch Natriumhydroxyd). — Für die Elektrolyse des Kaliumchlorids kommen praktisch nur Kohleanoden in Betracht. Dieselben sind um so haltbarer, je dichter sie sind, doch darf der dm^3 nicht über 2000 g wiegen, da die Kohle sonst nicht rein ist; die Höhe derselben ist gleichgültig. Die Kohle zerfällt allmählich infolge mechanischer Sprengung durch im Innern entwickelte Gase, ist daher, wenigstens anfangs widerstandsfähiger, wenn an der Oberfläche glasiert. Chemische Reinheit der Kohle ist von Wichtigkeit. Als Diaphragma eignet sich Berliner Porzellan von der Wandstärke 5 mm und Wasseraufnahmefähigkeit von 15—16 Gewichtsprozent, welche chlor- und alkalibeständig sind. — Die Stromausbeute sinkt mit der Dauer der Elektrolyse, eine 20%ige Kaliumchloridlösung verändert sich nach 72stündigem Elektrolysieren nicht mehr, sie enthält dann 28.4% Aetzkali. Die Ausbeuten sind in 9%iger, wie in konzentrierter Kaliumlösung nicht wesentlich verschieden. Bei Anwendung zweier Diaphragmen steigt die Stromausbeute auf 90.5%, doch wird dieser Vorteil durch die notwendige Erhöhung der Badspannung illusorisch. Winteler (*Z. Elektrochem.* 5, 10, 49).

2. *Aus Kaliumkarbonat.* — a) Man trägt in die in einem eisernen oder silbernen Kessel kochende Lösung von 1 T. Kaliumkarbonat in 12 T. Wasser so lange Kalkbrei ein, bis eine Probe der filtrierten Flüssigkeit nicht mehr mit überschüssiger Säure aufbraust, wozu in der Regel der aus $^2/_3$ T. Kalk bereitete Kalkbrei ausreicht. Man läßt die Lauge in gut bedecktem Kessel absitzen, zieht sie vom Bodensatze klar ab und kocht sie in einer Silberschale rasch ein, bis das zurückbleibende ölige Kaliumhydroxyd als Ganzes in weißen Nebeln zu verdampfen beginnt. Dem Bodensatz läßt sich durch Wasser noch Kaliumhydroxyd entziehen. Vgl. Mohr (*Ann.* 338).

…löschtes Kalkpulver verteilt sich nicht gehörig und bleibt daher meist un- … zu wenig Wasser wird die Kohlensäure unvollständig entzogen, bei 4 T.

Wasser auf 1 T. Kaliumkarbonat gar nicht mehr; umgekehrt entzieht konz. Aetzlauge dem Calciumkarbonat die Säure. LIEBIG (*Pogg.* **24**, 365). Ist 1 T. Kaliumkarbonat in 4 T. Wasser gelöst, so entzieht ihm das Calciumhydroxyd beim Kochen $^4/_5$ des Kohlendioxyds, bei 5 T. Wasser $^{20}/_{21}$, bei 8 T. fast alles. WATSON (*Phil. Mag. J.* **8**, 314). Bei 10 T. Wasser auf 1 T. Kaliumkarbonat ist die Entziehung des Kohlendioxyds noch nicht vollständig, wohl aber bei 50 T. Wasser. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 15). Im Vakuum lassen sich selbst konzentriertere Kaliumkarbonatlaugen mit Kalk vollständig kaustifizieren. HERBERTS (*D. R.-P.* 43492). — Auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Calciumhydroxyd die Lösung des Kaliumkarbonats, aber langsamer und erst nach wiederholtem Schütteln, auch ist das gebildete Calciumkarbonat lockerer und erschwert das Abgießen. Auch ist zu beachten, daß ein Gehalt des Kaliums oder Calciumkarbonats an Kieselsäure oder Thonerde bei hinreichendem Kochen, nicht aber in der Kälte, in Verbindung mit Calcium und Kalium abgeschieden wird. BUCHOLZ (*Taschenb.* **1812**, 156). DÖBEREINER (*Schw.* **10**, 113). Das Abgießen der Lauge ist dem Filtrieren oder Durchseihen durch gebleichte Leinwand wenigstens dann vorzuziehen, wenn sie von organischen Substanzen völlig frei verlangt wird; auch kann beim Durchseihen leichter Kohlendioxyd aus der Luft aufgenommen werden, welche die Kalilauge überhaupt begierig anzieht. Soll dieses ganz vermieden werden, so muß das Abdampfen in einer silbernen Blase mit Helm vorgenommen werden. Das Kaliumkarbonat scheidet sich aus dem in der Glühhitze ölartig fließenden Aetzkali in festen aufschwimmenden Teilchen ab, die sich abheben lassen. — Wendet man Kaliumkarbonat an, welches Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat enthält, so gehen diese in das Kaliumhydroxyd über.

Vermischt man die zum Syrup verdampfte Aetzlauge in verschlossenen Flaschen mit $^1/_2$ Alkohol und läßt das Gemisch sich setzen, so bilden sich zwei Schichten, deren untere Kaliumchlorid, -karbonat, -sulfat und etwas Aetzkali in Wasser gelöst, so wie Kalk, Eisenoxyd und Kaliumsulfat als Niederschlag enthält oder enthalten kann. Die obere Schicht, eine Lösung von Aetzkali und etwas Kaliumchlorid in Alkohol, wird abgegossen und unter einstweiligem Zusatz von Wasser durch Abdestillieren aus einer silbernen Blase vom meisten Alkohol befreit, dann in einer Silberschale vollends eingekocht, worauf man die auf dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd als Harz schwimmenden Zersetzungsprodukte des Alkohols abhebt. Das so bereitete Kaliumhydroxyd (*Potasse à l'alcool*) ist frei von Kaliumsulfat, aber enthält Kaliumchlorid, Spuren Kaliumkarbonat und -acetat. BERTHOLLET (*Crell. Ann.* **1786**, 2, 211).

b) Man glüht 1 Mol. Kaliumkarbonat mit 2 Mol. kieselsäurefreiem Eisenoxyd in eisernen Retorten und laugt den Glührückstand mit Wasser aus. LÖWIG (*D. R.-P.* 21593).

3. *Aus Kaliumsulfat.* — a) Man trägt gepulvertes Kaliumsulfat in heißes konz. Barytwasser, bis etwas Kaliumsulfat unzersetzt vorhanden ist, fällt dieses durch vorsichtig zugesetztes Barytwasser und verdampft die abgegossene Flüssigkeit, wobei der etwa überschüssige Baryt durch das Kohlendioxyd der Luft gefällt wird. SCHUBERT (*J. prakt. Chem.* **26**, 117). — b) Man verrührt eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumsulfat mit einer der Hälfte des gelösten Salzes äquivalenten Menge von zu steifem Brei gelöschtem Kalk ohne zu Erwärmen, und gibt dann zu der Flüssigkeit soviel Kaliumsulfat hinzu, daß sie immer damit gesättigt ist. Wenn die Alkalität derselben nicht mehr zunimmt, so wird sie von Gips getrennt und eingedampft, worauf Kaliumsulfat auskristalliert und Kaliumhydroxyd in der Lauge bleibt. ESPENSCHIED (*D. R.-P.* 55177). Vgl. auch J. HEROLD (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **1905**, 417). — c) Man reduziert ein Gemisch von Kalium- und Strontiumsulfat mit Kohle zu Sulfid, behandelt dies mit Wasser von 100°, wobei Strontiumhydroxyd zurückbleibt, Kaliumsulfid in Lösung geht, verwandelt letzteres mittels Schwefelsäure in Sulfat und setzt es mit dem Strontiumhydroxyd um; an Stelle des Strontiums ist auch Baryum verwendbar. EICHSTÄDT (*D. R.-P.* 63164). H. WURTZ (*Chem. Gaz.* **1852**, 203; *J. B.* **1852**, 357) reduziert Kaliumsulfat mit Steinkohlenleuchtgas zu Kaliumsulfid, verwandelt dieses durch ein schweres Metalloxyd in Kaliumhydroxyd und beseitigt unzersetzt gebliebenes Kaliumsulfat mit Barytwasser. A. G. HUNTER (*Lond. J. of arts* **1866**, 222; *Dingl.* **182**, 172; *Techn. J. B.* **1866**, 219) zerlegt Kaliumsulfat unter hohem Druck mit Aetzkalk. — d) Man setzt Calciumpyrophosphat mit Schwefelsäure zu saurem Pyrophosphat um, und

gibt Kaliumsulfatlösung hinzu, wodurch saures Kaliumpyrophosphat neben Calciumphosphat entsteht. Das saure Kaliumpyrophosphat verwandelt man durch Zusatz von Kalkmilch in Kaliumhydroxyd und Calciumpyrophosphat. DAUDENART (*D. R.-P.* 51707).

4. *Aus Kaliumsulfid.* — Vgl. auch 3c. — 1. Kaliumsulfidlösung wird über eine Schicht von gekörntem Kaliumferrat geleitet. Aus dem entstehenden Kaliumeisensulfid wird durch Rösten Eisenoxyd, Kaliumsulfat und Schwefeldioxyd gewonnen. THE SODA IMPROVEMENTS COMPANY, LIM. (*D. R.-P.* 58399). — 2. Man behandelt Kaliumsulfid mit Zinkoxyd und Wasser. LALANDE (*D. R.-P.* 41991).

5. *Aus Kaliumchlorid.* — a) Kaliumchlorid wird mit einer konz. Oxalsäurelösung umgesetzt, wobei Chlorwasserstoffsäure entweicht. Das entstehende Kaliumoxalat wird mit Kalkmilch zerlegt. MARCHAND (*Französ. Pat.* 213354).

Man reibt Bleioxyd mit Kaliumchlorid und der zur Hydratbildung nötigen Wassermenge zusammen und extrahiert den Brei mit Alkohol. Das Blei wird aus der Chloridlösung durch Einlegen von weißem Eisen zurückgewonnen. SOC. ANON. LORRAINE INDUSTRIELLE (*D. R.-P.* 23791, *Dingl.* **250**, 379). — W. R. LAKE (*Techn. J. B.* **1870**, 214) zersetzt Kaliumchlorid mit Bleioxyd zu Kaliumhydroxyd und Bleioxychlorid.

6. *Aus Salpeter.* — a) Man schichtet 1 T. Kaliumnitrat mit 2 bis 3 T. in kleine Stücke zerschnittenem Kupferblech in einem eisernen, besser in einem kupfernen Tiegel, erhitzt nach dem Bedecken etwa $^1/_2$ Stunde zum mäßigen Rotglühen, laugt nach dem Erkalten mit Wasser aus, wobei sich das Gemenge stark erhitzt und zieht die in der Ruhe klar gewordene Kalilauge vom abgesetzten Kupferoxyd mit einem Heber ab. Aus einem gußeisernen Tiegel kann die Lauge Kohlensäure und Kieselsäure aufnehmen. Das gebildete Kupferoxyd enhält Oxydul und kann zu 1 Teil, zugleich mit 1 T. Kupfer zur nochmaligen Zerlegung von 1 T. Salpeter dienen. WÖHLER (*Ann.* **87**, 373; *J. B.* **1853**, 336). C. GRAF (*Pharm. Viertelj.* **4**, 65) und RIEGEL (*N. Jahrb. Pharm.* **3**, 261) fanden in dem so dargestellten Kaliumhydroxyd salpetrigs. und salpeters. Salz (wohl wegen ungenügenden Mischens oder Erhitzens), GEUTHER (*Ann.* **97**, 223; *J. B.* **1855**, 331) erhielt leicht reines, POLLACCI (*Ber.* **5**, 1054) kupferhaltiges Kaliumhydroxyd. — b) Man füllt einen kupfernen Tiegel mit einem Gemenge von 1 T. Kaliumnitrat und 3 T. Eisenoxyd (aus Ferrooxalat dargestellt), leitet mit Hilfe eines kupfernen, bis auf den Boden des Tiegels führenden Rohrs durch den durchbohrten Tiegeldeckel Wasserstoff ein und erhitzt dabei den Tiegel über der Gaslampe zum schwachen Rotglühen. Hierbei entweicht ein Teil des Stickstoffs als Ammoniak; der durch das überschüssige Eisenoxyd locker erhaltene Rückstand hält das Kali an Eisenoxyd gebunden. Der Wasserstoff muß gereinigt sein und wird aus einem Gasometer zugeleitet, das Eisenoxyd ist nach dem Auswaschen des Kalis für denselben Zweck wieder brauchbar und selbst reiner, als vorher. FR. SCHULZE. Käufliches Aetzkali kann nach BERTHOLLET's Weise (II, 14) gereinigt werden. — Wird die Kalilauge bis zum spez. Gew. 1.33 abgedampft, so bleibt der *Liquor kali caustici*, verdampft man, bis ein Tropfen auf ein kaltes Blech gebracht sogleich gesteht, so erhält man das *Kali causticum siccum* des Handels.

Verunreinigungen. Calciumkarbonat, Eisenoxyd, welches letztere aus dem eisernen Kessel bei zu weit fortgesetztem Abdampfen aufgenommen wird. — Kaliumperoxyd. Entsteht in der letzten Periode des Abdampfens an der Luft in kleiner Menge und bewirkt, daß das Kaliumhydroxyd beim Auflösen in Wasser Sauerstoff entwickelt. — Der in eisernen Gefäßen abgedampfte Aetzstein der Apotheken entwickelt unter Ausscheidung von Eisenoxyd viel Sauerstoff. GRAHAM (*Edinb. J. of Sc.* **7**, 187). J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* **6**, 132). BERTHIER (*Traité des essais par la voie sèche* **1**, 392). — Kaliumkarbonat, -sulfat, phosphat, -nitrat, -chlorid, -sulfat, Kieselsäure, Thonerde, Natriumhydroxyd und einige schwere Metalloxyde. Um letztere zu entfernen, fügt man zur kochenden konz. Lösung sehr wenig überschüssiges Kaliumhydrosulfid, läßt absitzen, dekantiert, digeriert mit frisch gefälltem Silberoxyd und entfernt die überschüssigen Silberverbindungen. STAS (*Atomgew. u. Proport.* 33). — Bisweilen 0.34—1% Kaliumnitrit. DUNSTAN (*Pharm. Trans.* [3] **16**, 778). MESSINGER (Z.

angew. Chem. 1889, 26). — Vanadin, SMITH (*Chem. N.* 61, 20). — Organische Substan[z]. Sie bewirken, daß die zum Sieden erhitzte Kalilauge Kaliumpermanganat in grünes Kali[um]manganat verwandelt.

Eigenschaften. Weißer, harter und spröder Körper von 2.1 DALT[ON], 2.044 spez. Gew. FILHOL, und oft faserigem Gefüge. Ist stets etw[as] grau. DITTMAR (*Chem. Z.* 1891, 1581). Schmilzt noch unter der R[ot]glühhitze zu wasserhellem Oel und verdampft bei Rotglut in weiß[en] scharfen Dämpfen. — Zerfällt in der Weißglühhitze in Kalium, Wass[er]stoff und Sauerstoff. H. DEVILLE (*Compt. rend.* 45, 857; *Ann.* 1[05], 368; *J. B.* 1857, 60). Dieses Zerfallen ermöglicht nach DEVILLE die Darstellung [von] Kalium aus Kaliumhydroxyd mit Hilfe von Eisen (s. S. 3); hier teilt (wie auch der In[halt] der Quecksilberflasche nach dem Erkalten und Zersägen zeigt) das weißglühende Ei[sen] dem Kaliumhydroxyd die zum Zerfallen nötige Wärme mit, ohne selbst Oxyd zu bilden; rotglühende Eisen am Boden der Flasche wird in Eisenoxyd-Kali verwandelt und bei la[ng]samem Gasstrom wird Kali vor dem Erkalten regeneriert. — Entwickelt be[im] Glühen mit Kieselsäure oder mit glasiger Borsäure Wasser. — Beim Glüh[en] mit Kohle verwandelt es sich nach BUSSY (*J. Pharm.* 8, 266) unter E[nt]wicklung von Kohlenwasserstoff in Kaliumkarbonat. H. DAVY. — Ze[igt] im Vakuum unter der Einwirkung des Induktionsstroms schwach bl[aue] Phosphoreszenz. Bei der Elektrolyse geschmolzenen Kaliumhydroxyds t[ritt] am negativen Pol infolge Verbrennung von Kalium lebhafte Lichterschein[ung] auf. Bei Anwendung einer Platin-, Silber- oder Kupferanode löst sich [das] Metall derselben auf und wandert an die Kathode. BOURGOIN (*Bull.* [soc.] *chim.* [2] 12, (1869), 435). Nimmt beim Schmelzen an der Luft etw[as] Sauerstoff auf und zeigt dann die Reaktionen des Superoxyds. Reagi[ert] schon fest und in der Kälte mit Fluor unter Bildung von Fluorwass[er]stoffsäure, eines Fluorides und Entwicklung von Ozon. MOISSAN. Ch[lor] zersetzt den festen Körper erst bei Rotglut unter Bildung von Chlo[rid], Sauerstoff und Wasser. Schwefel gibt bei Rotglut Pentasulfid und Sul[fat], mit Kaliumhydroxydlösung schon bei niederer Temperatur Pentasulfid u[nd] Thiosulfat. Selen reagiert ähnlich. Phosphor gibt Phosphorwassers[toff] und Salze von Phosphorsäuren. Festes Aetzkali wirkt bei 112—113° lei[cht] auf Stickoxyd ein, wobei nach 2 Stunden eine Kontraktion des letzte[ren] um ca. 77 % eingetreten ist. Der Gasrest enthält hauptsächlich Stickox[ydul], ferner Stickstoff, das Aetzkali enthält Nitrit, jedoch kein Nitrat. Em[ich] (*Monatsh.* 13, 90). KOH von 60 % greift Nickelgefäße nicht an, schmelzen[des] Kali greift Platin nur bei Luftzutritt an, dgl. Silber und Nickel. Sil[ber] widersteht hierbei am besten. DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 303). Schwach angefeuchtetes Kaliumhydroxyd liefert im Strom einer stärke[ren] galvanischen Batterie an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wass[er]stoff und Kalium, welches sich in Kügelchen an den Platindraht hä[ngt] dann verbrennt. H. DAVY. S. auch BRESTER (*Arch. néerland.* 1, 296; *J.* 1866, 84). Bei der Elektrolyse von Kalilauge erfolgt die Zersetzung nach der Gleich[ung] KOH + O = KH, und weiter KH + HO = KOH + 2H; der an der Anode auftretende Sa[uer]stoff stammt ausschließlich vom Kaliumhydroxyd, der an der Kathode erscheinende Wasser[stoff] zur Hälfte von der Einwirkung des Kaliums auf Wasser. BOURGOIN (*Bull. soc. ch[im.]* [2] 12, 435).

Thermochemische Daten: $K_{2\,fest} + 2H_2O_{flüss.} + Aq. = K_2O_{Lös.} + H_2 + 9[?]$ Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* 3, 234); . . . . + 90.32 JOANNIS (*Ann. Ch[im.] Phys.* [6] 12, (1887), 376 (wohl genauer). $K_2O + Aq. = 2KOH + Aq. + 68.99$ K[al.] THOMSEN, ... + 67.40 Kal. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* 37, (1892), 4[?]). Lösungswärme von KOH in $200H_2O = 13.29$ Kal. bei 17.27° THOMS[EN], 12.46 Kal. bei 11.4°, 16.8 Kal. bei 100° BERTHELOT.

$K_{fest} + O_{gasf.} + H_{gasf.} = KOH_{fest} + 101.70$ Kal. gelöst $+ 114.16$ K[al.]

$K_{2\,fest} + O_{gasf.} + H_2O_{flüss.} = 2KOH_{fest} + 134.40$ Kal. gelöst $+ 159.32$ K[al.]

$K_2O_{fest} + H_2O_{flüss.} = 2KOH_{fest} + 42.48$ Kal.
$K_2O_{fest} + H_2O_{fest} = 2KOH_{fest} + 41.05$ Kal.

Nach Moissan (*Chimie minérale* **3**, 80).

Bei der Absorption von Kohlenoxyd durch Kalilauge zu ameisensaurem Kalium werden 6.8 Kal. frei. Berthelot u. Matignon (*Compt. rend.* **114**, 1145).

			H. Davy.		Gay-Lussac u. Thénard.		Berthollet.
K_2O	94.3	83.97	83 bis	82	81.55 bis	79.28	86.36
H_2O	18	16.03	17 „	18	18.45 „	20.72	13.64
2KOH	112.3	100.00	100	100	100.00	100.00	100.00

Käufliches Kaliumhydroxyd in harten Stangen enthält etwa 91.4 KOH, 8.6 überschüssiges Wasser. Kraut.

a) *Wasserhaltiges oder kristallisiertes Kaliumhydroxyd.* — Schießt beim Abkühlen einer konz. Aetzlauge an. Lowitz (*Crell. Ann.* **1796**, 1, 306). — Wasserhelle, sehr spitze Rhomboeder mit abgestumpften Scheitelkanten. Walter. Verwachsene, seltener ausgebildete Kristalle, anscheinend rhombische Oktaeder mit Domen und anderen Flächen. Bei raschem Abkühlen der heiß gesättigten Lösung erscheinen perlschnurartige Aggregate. Verwittert im Vakuum über konz. Schwefelsäure zu einer undurchsichtigen Masse, wobei die Kristalle 21.41 % Wasser, Ph. Walter (*Pogg.* **39**, 192), 20.5 % oder 1 Mol. Wasser (Rechn. 19.53) verlieren. Em. Schöne (*Pogg.* **131**, 147; *J. B.* **1867**, 186).

			Walter.	Schöne.
K_2O	94.3	51.17	49.9	49.15
$5H_2O$	90	48.83	50.1	
$2[KOH,2H_2O]$	184.3	100.00	100.0	

Mit 3 Mol. H_2O. — Spez. Gew. bei 4° 1,987. Gerlach (*C.-B.* **1886**, 786). — $9K_2O + 47H_2O$ soll nach Maumené existieren. (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, 261). Maumené (*Compt. rend.* **99** (1884), 631), sowie Belohoubeck (*C.-B.* **1882**, 750) wollen noch zahlreiche andere Hydrate dargestellt haben. (Ihre Angaben dürften jedoch irrtümlich sein. E.) — Mit Hilfe der Lösungswärme ermittelte de Forcrand (*Compt. rend.* **133**, 157), die Existenz von drei Hydraten des Kaliumhydroxyds. — 1. $KOH + \frac{1}{2}H_2O$. — Die Bindung des Wassers ist mit einer Wärmeentwicklung von 6.30 Kal. verbunden. — 2. $KOH + 1H_2O$. — Bei der Addition des zweiten halben Moleküls Wasser entwickeln sich 3.15 Kal. — 3. $KOH + 2H_2O$. — Bei der Addition des dritten und vierten halben Moleküls Wasser werden je 1.52 Kal. frei.

Durch Kristallisation von Kaliumhydroxyd aus Alkohol glaubte Göttig (*Ber.* **20** (1887), 1094, Verbindungen mit 2.5 und 4.5 Mol. H_2O erhalten zu haben, erkannte jedoch später, daß dieselben auch Alkohol enthielten (*Ber.* **20** (1887), 1907).

Ueber die Existenz noch anderer Hydrate s. S. 18 und Berthelot (*Compt. rend.* **76**, 1111; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, 531).

b) *Lösung von Kaliumhydroxyd.* — *Kalilauge* oder *Aetzkalilauge.* — Kaliumoxyd, Kaliumhydroxyd und Kaliumhydroxydkristalle zerfließen rasch an der Luft; die beiden ersteren lösen sich unter beträchtlicher Erhitzung, die Kristalle unter starker Abkühlung in Wasser. 100 T. Kaliumhydroxyd nehmen, bei 16 bis 20° über Wasser aufbewahrt, in 56 Tagen 460 T. Wasser auf. Mulder (*Scheikund. Verhandl.* 3. *Deel.* 3. *Stuk*, Rotterdam **1864**, 273). 1 T. Kaliumhydroxyd bedarf nur ½ T. kaltes Wasser, Lowitz, 1 T. Kali 0.47 T. Wasser, Bineau (*Compt. rend.* **41**, 509) zur Auflösung. Diese Angaben sind nach Ferchland (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 130) unrichtig.

Darstellung s. S. 13 ff. — Die Lauge wird in Flaschen mit Glas- oder Korkstöpseln aufbewahrt, doch darf sie in beiden Fällen nicht mit dem Stöpsel in Berührung kommen, da Glasstöpsel bald fest gekittet, Korkstöpsel zerfressen werden. Fr. Mohr (*Ann.* **86**, 135), steckt durch den Korkstopfen ein mit einem Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefülltes Rohr, welches das Kohlendioxyd der bei Temperaturwechsel eintretenden Luft entzieht. — Viele Glasflaschen, in denen (namentlich verdünnte) Lauge aufbewahrt wird, bekommen zahlreiche Risse. Aus der in Glasgefäßen bewahrten Lauge scheiden sich weiße oder

bräunlichweiße Häute aus, nach GMELIN aus Kieselsäure, wenig Thonerde, Kalk, Kali, Eisenoxyd und einer Spur Kupferoxyd bestehend und von der Wirkung des Kalis auf das Glas herrührend. — Die Kalilauge ist bei größerer Konzentration ölartig, schmeckt sehr ätzend, verseift die Fette und zerstört viele organische, besonders leicht die tierischen Stoffe. Die konz. Lauge erwärmt sich beim Verdünnen mit Wasser. Sie färbt gleich anderen Alkalien durch Säuren gerötete Lackmustinktur blau, Fernambukaufguß rot, Veilchen- und Rotkohlaufguß grün und Curcumaaufguß braunrot, Methylorange und Paranitrophenol gelb, Jodeosin, Phenolphtaleïn rot. Ueber die Grenzen der Empfindlichkeit dieser Reaktionen s. HARTING (*J. prakt. Chem.* 22, 49). —

Schmelzpunkt von wäßrigen Lösungen: PICKERING (*J. Chem. Soc.* 63, (1893) 908).

% KOH	Smp.	% KOH	Smp.	% KOH	Smp.
66.415	110.0	51.852	17.0	30.833	—65.2
64.573	105.0	50.467	8.8	27.029	—44.2
62.499	88.5	48.142	— 5.8	22.661	—30.5
60.423	70.0	45.874	—23.2	18.496	—20.7
58.516	49.0	43.092	—32.7	12.966	—11.2
56.716	32.8	40.095	—35.0	6.839	— 4.6
54.986	27.5	37.327	—42.2	3.509	— 2.2
53.388	22.5	34.352	noch nicht bei —75.		

Der *Gefrierpunkt* der Lösungen von Kaliumhydroxyd in Wasser sinkt nicht proportional der Menge des gelösten wasserfreien Hydrats, sondern proportional dem Hydrat $K_2O,5H_2O$ und für je 1 g dieser Verbindung auf 100 g Wasser um 0.394° [0.399°? (*Pogg.* 145, 620)]. RÜDORFF (*Pogg.* 114, 77; 116, 55; *J. B.* 1862, 20). DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 24, 549) nimmt auf Grund von RÜDORFF's Versuchen in der Lösung verschiedene Hydrate, unter diesen ein noch wasserreicheres an. —

Der *Siedepunkt* der wäßrigen Kaliumhydroxydlösung liegt nach DALTON (*Syst.* 2, 293) bei nachstehendem spez. Gew. und Prozentgehalt an trockenem Kaliumhydroxyd bei

Spez. Gew.	1.47	1.44	1.42	1.39	1.36	1.33	1.28	1.23	1.19	1.15	1.11	1.06
Proz. K_2O	39.9	36.8	34.4	32.4	29.4	26.3	23.4	19.5	16.2	13.0	9.5	4.7
Siedp.	129.5	123.9	118.3	115.5	112.2	109.4	106.6	104.4	103.3	101.7	101.1	100.5

Eine aus gleichen Teilen Kaliumhydroxyd und Wasser bestehende Flüssigkeit gefriert noch nicht bei —54°. GUYTON-MORVEAU.

Siedetemperatur wäßriger Lösungen, GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 464):

Siedetemp.	Gew. T. KOH b. 100 g H_2O	Gew. T. H_2O b. 100 g KOH	Siedetemp.	Gew. T. KOH b. 100 g H_2O	Gew. T. H_2O b. 100 g KOH	Siedetemp.	Gew. T. KOH b. 100 g H_2O	Gew. T. H_2O b. 100 g KOH
100	0	∞	175	144.8	69.1	250	285.7	35
105	20.5	487.8	180	152.6	65.5	255	298.5	33.5
110	34.5	289.8	185	160.4	62.3	260	312.5	32
115	46.25	216.2	190	168.2	59.4	265	328	30.5
120	57.5	173.9	195	176.5	56.6	270	343.5	29
125	67.5	148.2	200	185	54	275	359	27.7
130	76.8	130.3	205	193.5	51.7	280	375	26.5
135	85	117.7	210	202	49.5	285	391	25.5
140	92.5	108.1	215	210.5	47.5	290	408.2	24.5
145	99.8	100.2	220	219.8	45.5	295	425.5	23.5
150	106.5	93.9	225	230	43.5	300	444.4	22.5
155	114.05	87.7	230	240.9	41.5	310	484	20.5
160	121.7	82.2	235	251.9	39.7	320	526.3	19
165	129.35	77.3	240	263.1	38	330	571.5	17.5
170	137	73	245	274.4	36.5	340	623.6	16.04

Dampfdruck von wäßrigen Kaliumhydroxydlösungen bei 0°. DIETERICI (*Wied. Ann.* [2] **50**, 47).

Konzentration in Normalitäten:	Relative Dampfdruckerniedrigung $\left(\frac{p_w - p_s}{p_w}\right)$	Dampfdruck in mm Hg. (p_s):
0.995	0.02832	4.489
1.939	0.0571	4.356
3.232	0.0922	4.196
4.846	0.1557	3.898
7.214	0.2495	3.470
11.94	0.4386	2.593
19.14	0.6655	1.547
31.32	0.8614	0.638

Ausführliche Tabellen über die *Spannung des Wasserdampfes* in Lösungen von $1KOH.2H_2O$ in 100 T. Wasser und von 10, 20, 30, 40, 49 Teilen K_2O in je 100 T. Wasser vgl. Original, ERRERA (*Gazz. chim.* **18**, 227. WÜLLNER (*Pogg. Ann.* **110**, (1860) 564). — Tension der gesättigten Lösung bei 20° 0.8 mm. LESCOEUR (*Compt. rend.* **103**, 1260). — Ein Vol. Kalilauge von 22°B verdichtet sich mit 1 Vol. Wasser um 4.5% vom Volum des Wassers, wobei die vom Wasser absorbierte Luft entweicht. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* **50**, 305). —

Kontraktionsenergie bei der Lösung gleich 50. HAGEMANN, Berlin, FRIEDLÄNDER u. SOHN, 1886. — Bei der Neutralisation mit Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure erfolgt Kontraktion. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **221**, 125).

Das Volumen einer Kalilauge von 1.2738 spez. Gew. bei 0° beträgt zwischen 13 und 100°: $V = 1 + 0.0004150t + 0.000000577t^2$. FRANKENHEIM (*J. B.* **1847** u. **1848**, 69). —

Für die *Verdünnungswärme* von KOH-Lösungen bei 15° gilt die empirische Formel $Q = \frac{23}{n^2}$, in welcher n die Anzahl von Molekülen Wasser bedeutet, welche mit KOH verbunden sind. Gültig bis n = 11, darüber hinaus ist die Korrektur $-\frac{23}{10n}$ hinzuzufügen, welcher sich die Formel bei n = 32 merklich nähert. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, (1875) 513).

Spezif. Wärme von KOH-Lösungen:

KOH in 100 g Lös.	Mol. H_2O auf 1 Mol. KOH n	Mol.-Gew. KOH, nH_2O	Spez. Wärme	Molekularwärme C	Mol.-Wärme d. Wass. nH_2O C_1	Unterschied $C-C_1$
32.72	4.86	143.5	0.697	100.0	87.5	+12.5
25.48	7.13	184.3	0.737	135.8	128.3	+ 7.5
17.60	11.72	267.0	0.780	210.2	211.0	− 0.8
14.98	14.35	314.3	0.807	253.6	258.5	− 4.9
11.16	20.28	421.0	0.845	355.7	365.0	− 9.3
9.85	23.40	477.2	0.859	409.9	421.2	−11.3
7.78	30.44	603.9	0.833	533.3	548.0	−14.7
6.28	38.48	742.6	0.900	673.8	692.6	−18.8

Hiernach berechnet sich die Formel:

$$C = 18n - 28.08 + \frac{421.11}{n} - \frac{1027.74}{n^2}$$

HAMMERL (*Compt. rend.* **90**, 694).

Wärmeausdehnungskoeffizient wäßriger Lösungen:

Temp.	28 g im Lit.	56 g im Lit.	112 g im Lit.
0—5	87	165	260
5—10	140	202	284
10—15	191	246	312

Temp.	28 g im Lit.	56 g im Lit.	112 g im Lit.
15—20	236	280	338
20—25	276	314	359
25—30	316	340	385

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] 55, (1895) 120).

Dielektrizitätskonstante einer 5 %igen Lösung 7.12. DEWAR und FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* 62, 250). — Molekul. Leitfähigkeit $\lambda\ 10^7$ beob. 198, ber. 189. Ueberführungszahl des Anions beob. und ber. 0.74. KUSCHEL (*Wiedem. Ann.* [2] 13, 289). — Leitfähigkeit der Normallösung bei 18° 170.10^{-7}. LOOMIS (*Ann. Phys.* [2] 60, 547). — Diffusionskonstante in verdünnter Lösung bei niederer Temperatur 1.63—1.68. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* 2, 390). 1.73 bei 21°. STEFAN (*Monatsh.* 10, 201). — Lichtabsorption SCHÖNN (*Wiedem. Ann.* [2] 6, 267). —

Spez. Gew. der wäßrigen Kalilauge bei 15°.

Nach TÜNNERMANN (*N. Tr.* 18. 2. 5) und H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* 107, 300), von GERLACH (*Anal. Zeitschr.* 8, 279) berechnet. Aufgenommen, weil noch in zahlreichen Literaturstellen auf diese Angaben verwiesen wird.

Prozentgehalt der Lösung.	an Kali, K_2O.	an Kalihydrat, KOH.	Prozentgehalt der Lösung.	an Kali, K_2O.	an Kalihydrat, KOH.
1	1.010	1.009	31	1.370	1.300
2	1.020	1.017	32	1.385	1.311
3	1.030	1.025	33	1.403	1.324
4	1.039	1.033	34	1.418	1.336
5	1.048	1.041	35	1.431	1.349
6	1.058	1.049	36	1.455	1.361
7	1.068	1.058	37	1.460	1.374
8	1.078	1.065	38	1.475	1.387
9	1.089	1.074	39	1.490	1.400
10	1.099	1.083	40	1.504	1.411
11	1.110	1.092	41	1.522	1.425
12	1.121	1.110	42	1.539	1.438
13	1.132	1.111	43	1.564	1.450
14	1.143	1.119	44	1.570	1.462
15	1.154	1.128	45	1.584	1.472
16	1.166	1.137	46	1.600	1.488
17	1.178	1.146	47	1.615	1.499
18	1.190	1.155	48	1.630	1.511
19	1.202	1.166	49	1.645	1.527
20	1.215	1.177	50	1.660	1.539
21	1.230	1.188	51	1.676	1.552
22	1.242	1.198	52	1.690	1.565
23	1.256	1.209	53	1.705	1.578
24	1.270	1.220	54	1.720	1.590
25	1.285	1.230	55	1.733	1.604
26	1.300	1.241	56	1.746	1.618
27	1.312	1.252	57	1.762	1.630
28	1.326	1.264	58	1.780	1.641
29	1.340	1.278	59	1.795	1.655
30	1.355	1.288	60	1.810	1.667

Abweichende neuere Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von Kalilauge bei 15°:

Prozente KOH.	Spez. Gewicht.	Prozente KOH.	Spez. Gewicht.	Prozente KOH.	Spez. Gewicht.
0	0.99918	18	1.16875	36	1.35485
1	1.00834	19	1.17855	37	1.36586
2	1.01752	20	1.18839	38	1.37686
3	1.02671	21	1.19837	39	1.38793
4	1.03593	22	1.20834	40	1.39906
5	1.04517	23	1.21838	41	1.41025
6	1.05434	24	1.22849	42	1.42150
7	1.06371	25	1.23866	43	1.43289
8	1.07302	26	1.24888	44	1.44429
9	1.08240	27	1.25918	45	1.45577
10	1.09183	28	1.26954	46	1.46733
11	1.10127	29	1.27997	47	1.47896
12	1.11076	30	1.29046	48	1.49067
13	1.12031	31	1.30102	49	1.50245
14	1.12991	32	1.31166	50	1.51430
15	1.13955	33	1.32236	51	1.52622
16	1.14925	34	1.33313	52	1.53822
17	1.15898	35	1.34396		

PICKERING (*Phil. Mag.* **37**, 359). Daselbst noch andere Tabellen.

FERCHLAND (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902) 130) fand für die bei 15° gesättigte Lösung die Dichte 1.5355 und die Konzentration 51.7 %; 100 T. erfordern bei 15° zur Lösung 93.4 T. Wasser, und 100 T. Wasser lösen 107 T. KOH. — Spez. Gew. der Normallösung bei 18° 1.0481. LOOMIS. (*Wiedem. Ann.* [2] **60**, 547). —

Kaliumhydroxyd verschluckt kein Ammoniakgas, außer wenn das Hydroxyd überschüssiges Wasser enthält. Eine fast gesättigte Kalilauge nimmt bei 15° und 0.75 m Druck ihr 16-faches Volumen Ammoniak auf. Enthalten die Lösungen auf 1 Mol. Kaliumhydroxyd mehr als 15 Mol. Wasser, so ist die Menge des aufgenommenen Ammoniaks kleiner als die, welche das gleiche Volum Wasser aufnehmen würde; die Minderaufnahme ist dem Gehalt an Kaliumhydroxyd proportional. Lösungen, welche in 100 ccm 11.25 g (a), 25.25 g (b) wasserfreies Kaliumhydroxyd enthalten, nehmen bei 0.76 m und

	0	8	16	24°
a	72.00	57.00	46.00	37.25 ccm
b	49.50	37.50	28.50	21.75 „

Ammoniak auf, während 100 ccm Wasser unter gleichen Umständen

90.00	72.75	59.75	49.50 ccm

Ammoniak absorbieren würden. F. M. RAOULT (*Compt. rend.* **77**, 1078; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 262).

D. *Kaliumtrioxyd.* — K_2O_3. — 1. Man leitet bei —50° in die Lösung von Kalium in Ammoniak Sauerstoff, bis der gelatinöse Niederschlag ziegelrot geworden ist. JOANNIS (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1372). — 2. Durch Erhitzen von Kalium in überschüssigem Stickoxyd; hellrötlichgelb. Oxydiert sich von selbst unter starker Erhitzung an der Luft zu K_2O_4. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 438). War schon von GAY-LUSSAC u. THÉNARD dargestellt worden. Sie erhielten es auch durch Erhitzen von KOH mit Salpeter oder gewissen Metalloxyden oder von Salpeter allein.

			GAY-LUSSAC u. THÉNARD.	HOLT u. SIMS
2K	78	61.90	65	—
3O	48	38.10	35	38.06
K_2O_3	126			

E. *Körper von der Zusammensetzung K_8O_5, K_6O_4, K_4O_3,* welche beim Ueberleiten von Luft über erwärmtes Kalium entstehen, sind keine chemischen Individuen. LUPTON (*J. Chem. Soc.* **1876**, 2, 565). — Hierher gehört auch nach LUPTON der bis dahin für Kaliumsuboxyd, K_4O, HEYES (*Phil. Mag.* [5] **25**, 221), angesehene Körper. Derselbe bildet sich 1. wenn man dünne Blättchen Kalium mit wenig Luft in Berührung läßt; H. DAVY. Beim Ueberleiten von Luft über metallisches Kalium tritt bei 65° Reaktion ein, welche sich dann bei gewöhnlicher Temperatur fortsetzt. LUPTON. — 2. wenn man Kaliumoxyd oder Peroxyd mit Kalium gemengt erhitzt. — Bläulich graue, nicht metallglänzende spröde Masse. Spez. Gewicht höher als das des Kaliums. Sehr schmelzbar. Verbrennt an der Luft oft schon bei 20 bis 25° zu Peroxyd, zersetzt das Wasser, ohne sich dabei zu entzünden. H. DAVY. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Entwickelt mit Wasser nicht Wasserstoff, sondern Sauerstoff. LUPTON. Entfärbt sich wieder bei fortgesetztem Ueberleiten von Luft. KÄMMERER (*Ber.* **7**, 170).

F. *Kaliumdioxyd.* — K_2O_2. — 1. Durch Erhitzen von Kalium in einer nicht zur völligen Oxydation ausreichenden Menge Stickoxyd. Ist nach 20stündiger Einwirkung homogen. Schwefelgelb, oxydiert sich an der Luft nicht weiter, sondern zerfließt. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 439). — 2. Als gelatinöser Niederschlag, wenn man durch die —50° kalte Lösung von Kalium in Ammoniak einen langsamen Strom von Sauerstoff leitet, bis gerade Entfärbung eingetreten ist. Der Sauerstoffstrom ist dann zu unterbrechen, weil sich sonst höhere Oxyde bilden. JOANNIS (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1372). — 3. Man erhitzt Kalium in Aluminiumbehältern auf 300°, indem man allmählich die berechnete Menge Luft hinzutreten läßt. CASTNER (*D. R.-P.* 67094).

			HOLT u. SIMS.	JOANNIS.
2K	78	69.94	—	67.67
2O	32	30.06	29.09	32.33
K_2O_2	110	100.00	100.00	100.00

Verbindungen von K_2O_2 mit H_2O_2 vgl. H und I. —

G. *Kaliumperoxyd.* K_2O_4. — Von GAY-LUSSAC u. THÉNARD entdeckt. — 1. Kalium entzündet sich an der Luft oder im Sauerstoffgase bei 60 bis 80° wenn man seine Oberfläche erneuert, und verbrennt mit blendend weißem oder rotem lebhaftem Feuer zu Kaliumperoxyd. Als Unterlage dient ein mit geschmolzenem Kaliumchlorid überzogenes Platinblech. H. DAVY. — In mäßig getrocknetem Sauerstoff- oder Luftstrom überzieht sich Kalium mit einer violetten oder dunkelblauen Haut, über 50° wird es matt, dann grau, darauf hellgelb, schließlich orangegelb; grün nur, wenn das Glas angegriffen wurde. Zur Vollendung der Reaktion ist 20stündiges Erhitzen, schließlich auf ca. 270°, erforderlich. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 432). — V. HARCOURT (*J. Chem. Soc.* **15**, 276; *Répert. chim. pure* **4**, 374; *J. B.* **1861**, 169) bringt gereinigtes Kalium in einen mit trockenem Stickstoff gefüllten Ballon von schwerschmelzbarem Glase, erhitzt zum Schmelzen des Kaliums und verdrängt den Stickstoff durch langsam zugeleitete trockene Luft. Dabei färbt sich die zuvor graue Oberfläche des geschmolzenen Metalls dunkelblau, wird uneben und beginnt unter Auftreten von weißem Rauch zu glimmen; hierauf bilden sich unter stetiger Absorption des Sauerstoffs mattweiße Auswüchse, bis nach 2 bis 3 Stunden alles Metall verschwunden und in ein gelbes amorphes Pulver verwandelt ist, welches man zur vollständigen Oxydation noch einem langsamen Sauerstoffstrome aussetzt. — 2. Durch Schmelzen von Kalium mit Salpeter bei Luftzutritt schon weit unter der Temperatur, bei welcher Salpeter Sauerstoff entwickelt. BAD. ANILIN- u. SODAFABRIK (*D. R.-P.* 143216). BOLTON (*Chem. N.* **53**, 289). — 3. Auch beim Verbrennen des Kaliumsuboxyds, bei fortgesetztem Glühen des Kaliumoxyds und des Kaliumhydroxyds (oder des mit Kalium gemengten Kaliumhydroxyds, H. DAVY) in trockenem Sauerstoff. — 4. Man leitet in die Lösung von Kalium in Ammoniak bei —50° Sauerstoff, bis der entstehende Niederschlag über hellrosa und

ziegelrot in chromgelb übergegangen ist. JOANNIS (*Compt. rend.* **116** (1893), 1372). — 5. Ein Gemenge von Salpeter und Calcium- oder Magnesiumoxyd vermag nach dem Erhitzen auf Rotglut beim Durchleiten von Luft bei 300—500° Sauerstoff aufzunehmen. DE HAËN (*D. R.-P.* 82982). — Pomeranzengelb, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, von der Farbe des Bleichromats, HARCOURT. Erweicht bei 280°, HARCOURT, schmilzt etwas schwieriger als Kaliumhydroxyd zu einem braunen (schwarzen, HARCOURT) durchsichtigen Oel und kristallisiert beim Erkalten in Blättern. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. HARCOURT. Wird beim Erkalten wieder gelb, bleibt jedoch nach langem Erhitzen schwarz. Gibt in Glasgefäßen im Luftstrom erhitzt beim Weichwerden des Glases noch keinen Sauerstoff ab, wohl aber im Wasserstoffstrom bei der Siedetemperatur des Schwefels, unter Bildung von Hydroxyd, ebenso im Kohlenoxyd- und Kohlendioxydstrom unter Bildung von Karbonat. FRENZEL, FRITZ u. V. MEYER (*Ber.* **30**, (1897) 2515). Zerfällt durch Weißglühhitze in Kaliumoxyd und Sauerstoff. H. DAVY. Der Verlust entspricht, falls man im Silberschälchen erhitzt, 2 At. Sauerstoff, der graue unschmelzbare Rückstand ist ein Gemenge von Kaliumoxyd und Silberoxyd. HARCOURT. — Das Peroxyd zieht an feuchter Luft rasch Wasser an und entwickelt Sauerstoff, HARCOURT; durch Wasser wird es unter Aufbrausen und Erhitzung in Sauerstoff und Kaliumhydroxyd zerlegt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Die Lösung enthält auch viel Wasserstoffperoxyd, (s. d. Art.) SCHÖNBEIN; sie liefert beim Verdunsten keine Kristalle von wasserhaltigem Peroxyd, HARCOURT, sondern zersetzt sich schon beim Abdampfen im Vakuum gänzlich. BRODIE (*Pogg.* **121**, 397). — Im Wasserstoff erhitzt, erzeugt es ohne Lichterscheinung Kaliumhydroxyd und Wasser, GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Kohle bildet beim Glühen unter heftiger Entzündung Kaliumkarbonat. Aehnlich wirken Holz, Harz und Eiweiß. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Kohlenoxyd zersetzt bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur unter Bildung von Kaliumkarbonat und einem dem Kohlenoxyd etwa gleichen Volum Sauerstoff. HARCOURT. Kohlendioxyd entwickelt in der Hitze Sauerstoff und bildet Kaliumkarbonat. — Bildet mit Phosphor unter sehr heftiger Feuererscheinung Kaliumphosphat, mit Schwefel unter geringer (heftiger, HARCOURT) Entzündung Kaliumsulfat und wenig Kaliumsulfid. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Leitet man in Stickstoff verteilten Schwefeldampf über das erhitzte Peroxyd, so entstehen Schwefeldioxyd, Kaliumsulfat und Kaliumpolysulfid. HARCOURT. Auch beim Erhitzen in Schwefeldioxyd entstehen unter Entzündung Kaliumsulfat und Sauerstoff, beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff unter Feuerentwicklung Kaliumphosphid oder Kaliumsulfid. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 5. Stickoxydul zersetzt das Kaliumperoxyd nicht, HARCOURT; Stickoxyd bildet in der Hitze Kaliumnitrit (und -nitrat HARCOURT) und Stickstoffdioxyd, durch Erhitzen im Ammoniakgase erhält man ohne Feuererscheinung Kaliumhydroxyd und Stickstoff. — Das Peroxyd oxydiert unter Feuererscheinung Kalium, Arsen, Antimon, Zinn, Zink und Kupfer, ohne Feuererscheinung Wismuth, Blei, Eisen, Silber und selbst Platin. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die wäßrige Lösung oxydiert Manganooxyd zu Manganperoxyd, sie fällt aus Cuprisalzen gelbes hydratisches Kupferperoxyd; ist das Kaliumperoxyd im Ueberschuß vorhanden, so wird dasselbe wieder zu Cuprihydroxyd reduziert. BRODIE (*Proc. Roy. Soc.* **12**, 209; *J. prakt. Chem.* **88**, 342; *J. B.* **1862**, 115).

			HOLT u. SIMS.	JOANNIS.
2K	78	54.93	—	55.81
4O	64	45.07	44.80	44.19
K_2O_4	142	100.00		100.00

H. $K_2H_4O_6$. — $K_2O_4.2H_2O$ oder $K_2O_2.2H_2O_2$. — Man verdunstet eine wäßrige Lösung von 1 Mol. Kaliumhydroxyd mit etwas mehr als 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd in einem guten Vakuum über Schwefelsäure bei einer Temperatur, die möglichst weit unter 0° bleibt. Weiße, undurchsichtige, blasige, fest zusammenbackende, höchst hygroskopische, an der Luft leicht zerfließende Masse, ohne Anzeichen kristallinischer Struktur. Je höher die Temperatur ist, um so leichter tritt Zersetzung zu dem unter J. beschriebenen gelben Zersetzungsprodukte ein; sehr leicht in Wasser löslich, wenn unzersetzt ohne Gasentwicklung. In höchstem Grade unbeständig. Die von Wärmeentwicklung begleitete Zersetzung kann schon durch Erschütterung eingeleitet werden. Es entweichen hierbei 2 Atome Sauerstoff. SCHÖNE (*Ann.* **193**, (1878) 276).

		SCHÖNE.
K_2O	52.8	51.1
3O (act.)	27.0	25.5
$2H_2O$	20.2	21.9
$K_2H_4O_6$	100.0	98.5

J. *Zersetzungsprodukt von Verbindung* H. — $K_2H_4O_4$ (?) — Verdunstet man die wäßrige Lösung von Kaliumtetroxyd oder die durch Mischen äquivalenter Mengen von Kaliumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd erhaltene farblose Lösung, so nimmt sie allmählich eine immer intensiver gelbe Färbung an. Sobald Ausscheidung fester Substanz beginnt, tritt Schäumen ein und muß dann die Verdunstung durch Anwendung eines möglichst guten Vakuums und möglichst konzentrierter Schwefelsäure möglichst gefördert werden. Die ausgeschiedene harte, nicht kristallinische Kruste ist nicht einheitlich, kanarien- bis zitronengelb, im höchsten Grade hygroskopisch, und zersetzt sich an der Luft, indem sie zerfließt, unter Aufschäumen. Die zurückbleibende Masse ist vollständig superoxydfrei. Nach der Gewichtszunahme des angewandten Kaliums zu schließen, besitzt der Körper die Zusammensetzung $K_2H_4O_4$, 100 T. KOH gaben 131.6 und 132.3 T., ber. 130.4 T. SCHÖNE hält ihn seinen Analysen nach für ein mechanisches Gemenge von $K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$. Ist in einer trockenen, kohlendioxydfreien Atmosphäre völlig haltbar, wird beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 136° nicht verändert, nur wird die Farbe intensiver; bei höherer Temperatur beginnt eine Reaktion, die Masse wird feucht, nimmt von 175° an eine breiige Konsistenz an und bläht sich unter Gasentwicklung, welche bei 220° am lebhaftesten ist, auf. Verliert hierbei allmählich die gelbe Farbe, nimmt beim Erhitzen im Glasröhrchen eine blaue an. SCHÖNE (*Ann.* **193**, (1878) 270).

K. *Ozonsaures Kalium* nennen BAEYER u. VILLIGER (*Ber.* **35**, (1902) 3038), eine intensiv orangebraun gefärbte Substanz, welche bei der Einwirkung von Ozon auf gepulvertes trockenes Aetzkali entsteht. Entfärbt sich unter Gasentwicklung bei Wasserzusatz; leitet man in eine mit Kältemischung gekühlte 40 %ige Lösung von Kaliumhydroxyd Ozon, so erscheint gleichfalls die intensive orangebraune Färbung; sie verschwindet beim Herausnehmen aus der Kältemischung.

Kalium und Stickstoff.

A. *Stickstoffkalium, Kaliumnitrid.* K_3N. — Stickstoff verbindet sich nicht direkt mit Kalium. — Wird durch Glühen des Kaliumamids bei Luftabschluß als grünschwarze unschmelzbare Masse erhalten. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. (s. S. 26.) Nach stärkerem Glühen schwarz, viel weniger glänzend als Graphit, sehr spröde und zu grauem Pulver zerreiblich. Leitet die

Elektrizität. Schmilzt nicht in der Rotglühhitze, zerfällt bei heftigem Glühen in seine Bestandteile. Entzündet sich gewöhnlich an der Luft und brennt mit dunkelroter Flamme; beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd wird Stickstoff entwickelt. Wasser zersetzt unter heftigem Aufbrausen zu Kaliumhydroxyd, Ammoniak und einer Spur Wasserstoff. Phosphor und Schwefel bilden in der Hitze sehr entzündliche Gemische, welche mit Wasser Ammoniak und Phosphor- oder Schwefelwasserstoff entwickeln. H. Davy. — Titherley (*J. Chem. Soc.* **65**, 511) konnte jedoch diese Verbindung nicht erhalten. Nach seinen Angaben zerfällt Kaliumamid beim Erhitzen vollständig in die Elemente. —

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Kalium.* KN_3. — Man neutralisiert eine Lösung von KOH mit N_3H und läßt an der Luft verdunsten; da die Lösung hierbei wieder alkalisch wird, so ist ab und zu etwas N_3H zuzusetzen. Wenig löslich in Alkohol, damit aus der wäßrigen Lösung fällbar; kristallisiert gut, schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich nur bei hoher Temperatur. Dennis u. Benedict (*Z. anorg. Chem.* **17**, 19; *J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 225). — In Wasser mit alkalischer Reaktion unter Kälteerzeugung löslich; 100 T. lösen bei 10.5° 46.5; bei 15.5° 48.9; bei 17° 49.6 T. des Salzes; 100 T. abs. Alkohol lösen bei 16° 0.1375 T.; unlöslich in Aether, weder flüchtig noch hygroskopisch. Explodiert nicht durch Hämmern; beim Erhitzen auf einer Metallplatte schmilzt es, siedet dann unter Stickstoffentwicklung, während das zurückbleibende Kalium sich unter schwacher Verpuffung entzündet. Bleibt beim Erhitzen in der Kapillare bei 350° unverändert; schmilzt bei höherer Temperatur und hinterläßt unter Stickstoffentwicklung metallisches Kalium. — Treppenförmig übereinandergelagerte Schichten. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, 261). Tetragonal. Einachsig, negativ, sehr stark doppelbrechend a : c = 1 : 0.57976, beobachtet 001,111. 111 : $\bar{1}\bar{1}1$ = 78° 41′45″, Polarisationswinkel 111 : $\bar{1}11$ = 53° 16′15″. Dennis u. Benedict. a : c = 1 : 0.5810. Curtius u. Rissom.

			Dennis u. Benedict.	Curtius u. Rissom.
K	39	48.15	47.92	48.11
3N	42	51.85	51.72	51.90
KN_3	81	100.00	99.64	100.01

C. *Kaliumamid..* KNH_2. — 1811 von Gay-Lussac u. Thénard entdeckt. — Kalium färbt sich bei gelindem Erwärmen im Ammoniakgase unter Schmelzen und lebhaftem Aufbrausen blau, dann grün und olivenfarben und zeigt sich, wenn man jetzt sogleich mit dem Erhitzen aufhört, in Kaliumamid verwandelt. Dabei verschwinden für 1 Vol. Wasserstoff, welches das Kalium aus Wasser entwickeln würde, fast 2 Vol. Ammoniakgas, in höherer Temperatur weniger als in niedrigerer, und stets wird ein Vol. Wasserstoff entwickelt. Gay-Lussac und Thénard. $K + NH_3 = KNH_2 + H$. — Baumert u. Landolt (*Ann.* **111**, 1; *J. B.* **1859**, 125) bringen möglichst oxydfreies Kalium in ein mit trockenem Ammoniak bereits gefülltes Kochglas, verdrängen die beim Oeffnen eingetretene Luft durch Ammoniak und erwärmen gleichmäßig und allmählich im Ammoniakstrom. Hierbei schmilzt das Kalium, breitet sich mit metallglänzender Oberfläche aus, bildet stellenweise tiefblaue Streifen und Tropfen, dann eine tiefblaue, bei durchfallendem Lichte grüne Flüssigkeit, welche bis zum vollständigen Verschwinden des Kaliums zunimmt. Man läßt jetzt unter Zuleiten von Ammoniak erkalten, wobei sich das Kaliumamid stark zusammenzieht und vom Glase ablöst. So liefern 100 T. Kalium 139.28 Kaliumamid (Rechn. 141.24). Man leitet Ammoniak über, in einem Silberschiffchen befindliches, erhitztes Kalium. Man kann auch Glasgefäße verwenden, doch ist das Amid dann siliciumhaltig. Titherley (*J. Chem. Soc.* **65**, 511). — Gelblichbraun oder fleischfarben, in dünner Schicht weiß und durchscheinend, nicht selten von kristallischem Gefüge. Baumert u. Landolt. Nach Gay-Lussac u. Thénard grünlichbraun. S. ferner D. — Weiße Masse von wachsartigem Aussehen, schmilzt zu einer schwach grünlichen, fast farblosen Flüssigkeit, deren

Farbe bei höherem Erhitzen tiefer wird und bei 500 fast schwarz ist; TITHERLEY. Sinkt in Sassafrasöl schnell unter, schmilzt etwas über 100° und leitet die Elektrizität nicht. H. DAVY. Schmilzt bei 270—272°, indem es vorher weich wird. TITHERLEY. — Entwickelt unterhalb Glühhitze unter Aufkochen fast nur Ammoniak und bleibt grün, hierauf bei dunkler Glühhitze, neben weniger Ammoniak, auch Wasserstoff und Stickstoff, im Volumverhältnis von 3 zu 1, und wird zu grünschwarzem unschmelzbarem Stickstoffkalium. Sämtliches entwickelte Gas, als Ammoniak berechnet, beträgt nicht ganz $^2/_3$ von dem, welches bei der Bildung des Kaliumamids verschwunden war. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. $3KNH_2 = K_3N + 2NH_3$. Beim Erhitzen in Glas- und Porzellangefäßen zersetzt es sich, nicht jedoch in Silbergefäßen, aus denen es bei 400° schwach, bei 500° stärker, bei heller Rotglut sehr stark destilliert und sublimiert. Bei der Zersetzung bildet es nicht NK_3, sondern zerfällt in die Elemente, der Rest ist unverändert. Im starken Wasserstoffstrom destilliert es bei 400—500° rasch. TITHERLEY (*J. Chem. Soc.* 65, 511). — Beim Erhitzen mit leicht schmelzbaren Metallen entwickelt es Stickstoff, Ammoniak und wenig Wasserstoff und hinterläßt eine Kaliumlegierung mit etwas Stickstoffkalium. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Im Sauerstoff geschmolzen, verbrennt es unter glänzendem Funkenwerfen und Abscheidung von Stickstoff zu Kaliumhydroxyd, auch an der Luft verbrennt es bei Glühhitze lebhaft. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. DAVY. — Erhitzt sich mit Wasser oft bis zur Entzündung und entwickelt, falls man überschüssiges Wasser vermeidet, genau so viel Ammoniakgas, wie das Kalium zersetzt hatte. Nur falls freies Kalium zugegen, entweicht auch Wasserstoff. An der Luft zerfällt das Kaliumamid ebenfalls in Ammoniak und Kaliumhydroxyd. Verdünnte Säuren und Alkohol wirken wie Wasser, Steinöl wirkt nicht zersetzend. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 337). H. DAVY (*Phil. Trans.* 1809, 40 u. 450). — Leitet man über Kaliumamid gasförmiges Schwefeldioxyd und erwärmt, so tritt bei 200° eine äußerst lebhafte Reaktion ein, bei welcher $(NH_3)_2SO_2$ und NH_3SO_2 sublimieren, während eine rotgelbe Verbindung inkonstanter Zusammensetzung zurückbleibt, welche viel Kalium und Schwefeldioxyd und wenig Ammoniak enthält. SCHUMANN (*Z. anorg. Chem.* 23, (1900) 59). — Liefert beim Erwärmen mit Nitrosylchlorid KCl, N und H_2O; mit Kieselsäure Kaliumsilikat und Siliciumnitrid, mit Borsäure Borat und Bornitrid; K_2O ist ohne Einwirkung. Greift Glas weniger leicht an als Natriumamid. TITHERLEY. Salzsäure bildet gleiche Moleküle Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid, absoluter Alkohol Ammoniak und Kaliumalkoholat. LANDOLT u. BAUMERT.

			TITHERLEY.	
K	39	70.90	71.41	71.63
NH_2	16	29.10	—	—
KNH_2	55	100.00		

Kaliumamid verbindet sich mit Kali. WEYL. Läßt man Ammoniak und Sauerstoff auf Kalium einwirken, so tritt die Amidbildung früher ein, als sonst; waltet der Sauerstoff vor, so werden Oxyd und Amid zugleich gebildet, deren Verbindung als tiefblaue geschmolzene Masse vom Kalium abfließt. Sie ist bei 300° im Ammoniakgase beständig, zersetzt sich beim Ueberleiten von Sauerstoff oder Luft unter Entfärbung und hinterläßt Kaliumhydroxyd. WEYL (*Pogg.* 123, 358; *J. B.* 1864, 164).

D. *Kaliumammonium, Ammoniakkalium.* — $K_2N_2H_6$. — 1. Flüssiges Ammoniak löst Kalium, WEYL; CH. A. SEELY (*Chem. N.* 22, 217; 23, 169; *C.-B.* 1871, 2 u. 353). Kalium und Natrium absorbieren unter starkem Druck zugeleitetes Ammoniakgas und zwar 1 Mol. Ammoniak auf 1 At. Metall. Setzt man Kalium im knieförmig gebogenen Rohr dem aus der Chlorsilberverbindung entwickelten trockenen Ammoniak aus, so schwellen die Kaliumkugeln an, lassen silberweiße Kugeln austreten, welche allmählich die Oberfläche bedecken, messinggelb, endlich kupferrot metallglänzend und flüssig werden. Beim

Erkalten des Chlorsilberschenkels wird das Ammoniak resorbiert und aus dem Kaliumammonium Kalium abgeschieden, welches die Innenseite des Schenkels als Silberspiegel überzieht. Diese Rückzersetzung erfolgt im Laufe eines Tages. Wirkt viel überschüssiges Ammoniak auf Kalium, so löst sich das anfangs gebildete Kaliumammonium zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche nach WEYL Wasserstoffammonium enthält und welche sich bald, ohne Kalium abzuscheiden, gelb färbt. Bei der Resorption des Ammoniaks durch Silberchlorid scheidet sich aus dieser gelben Flüssigkeit ein farbloser durchsichtiger kristallinischer Körper ab, der an der Luft beständig ist und sich in Wasser unter heftigem Aufbrausen und Ammoniakentwicklung löst. — Auch Kaliumamalgam absorbiert Ammoniak, wird teigig, metallglänzend und färbt sich rötlich wie Kupferbronze. WEYL. Die blaue Kaliumlösung ist bei Konzentration kupferrot, bei kleinerem Kaliumgehalt blau. — Die Lösung des Kaliums in Ammoniak hat je nach Temperatur und Druck wechselnde Zusammensetzung; sie hinterläßt beim Verdunsten an freier Luft metallisches Kalium, nachdem sie beim Gehalt $1NH_3 : 1K$ in einen festen Körper übergegangen ist, welcher roter als Kupfer ist. Obgleich die Dampftension dieses festen Körpers gleich derjenigen der Flüssigkeit ist, so betrachtet JOANNIS doch die Flüssigkeit als Lösung des festen Körpers in flüssigem Ammoniak. Die Ermittelung der Leitfähigkeit, CADY (*J. B.* **1897**, 268), führt zu dem Resultat, daß Ammoniakkalium eine einfache Lösung von Kalium in Ammoniak sein kann. JOANNIS betrachtet den Körper jedoch als wahre Verbindung. SEELY betrachtet die Flüssigkeiten als einfache Lösungen, WEYL als Ammoniummetalle, also als Ammoniumarten, in denen 1 (oder mehrere) At. Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind: $K_2.(H_3N)_2$, Kaliumammonium, u. s. f. — 2. Wird auch bei Elektrolyse einer Lösung von Kaliumjodid in flüssigem Ammoniak am negativen Pol in kupferfarbenen, dünnflüssigen Tröpfchen erhalten. RUFF (*Ber.* **34**, (1901) 2604).

Bildungswärme $NH_{3\,gasf.} + K_{fest} = K.NH_{3\,fest} + 6.3$ Kal. resp. $NH_{3\,flüss.} + K_{fest} = K.NH_{3\,fest} + 1.9$ Kal. JOANNIS (*Compt. rend.* **109**, (1889) 900, 965; **110**, (1890) 238; **112**, (1891) 337, 392; **114**, (1892) 585). Dissoziationstemperatur bei gew. Druck —2°, MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, (1898) 685). Molekulargewicht entspricht der verdoppelten Formel. JOANNIS. Gibt mit Schwefel, Selen und Tellur Sulfide, Selenide und Telluride, HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 299, 388, 603). Gibt mit Acetylen Kaliumkarbid, MOISSAN. Gibt, in flüssigem NH_3 gelöst, mit trockenem O höhere Oxyde des K (s. u. G.) (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1370), mit trockenem CO rötlich-weißes KCO (s. d. Art.) (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1518), mit PH_3 unter Entwicklung von H feine, weiße Nadeln von PH_2K (*C. B.* **1894**, 2, 834). — N ist ohne Einwirkung. N_2O reagiert hauptsächlich nach: $N_2O + N_2H_6K_2 = NH_2K + NH^3 + KOH + N_2$. Dann ist Entfärbung eingetreten. Bei längerer Einwirkung (nebenher auch bei obiger Reaktion) tritt Zersetzung nach $2NH_2K + N_2O = N_3K + KOH + NH_3$ ein. NO gibt KNO. JOANNIS (*Compt. rend.* **118**, (1894) 713). Wird von Quecksilber, Blei und Antimon angegriffen. JOANNIS (*Compt. rend.* **113**, (1891) 795). Kohlendioxyd bildet unterhalb —50° in glatter Reaktion Kaliumkarbonat und Wasserstoff, bei —10 bis —5° bildet sich gleichzeitig auf Kosten des entstehenden Wasserstoffs Formiat. RENGADE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 629). —

E. *Kalium-Ammoniumoxyd?* — Nach WEYL $K_2.(H_3N)_2.O$. — Setzt man ein Gemenge von Kalium mit Kaliumhydroxyd im Chlorsilberammoniakrohr der Einwirkung des Ammoniaks aus, so wird eine tiefblaue Flüssigkeit gebildet, welche in einigen Stunden unter Bildung von flüssigem Ammoniak, Wasserstoff und Kaliumammoniumoxyd zerfällt. Letzteres ist weiß, dicht, glimmerglänzend, an trockener Luft geruchlos und zerfließt an feuchter Luft mit Geruch nach Ammoniak. Es zerteilt sich in Wasser nach heftigem Schütteln zu einem weißen Pulver, welches sich dann löst und beim Kochen viel Ammoniak entwickelt. Die trockene Masse läßt beim Erhitzen einen Teil des Ammoniaks als solches entweichen, der Rest erzeugt Kaliumamid und Wasser. Dieses Kaliumammoniumoxyd wird auch durch Ueberleiten von lufthaltigem Ammoniak über Kalium erhalten, besonders bei 100°. Auch wenn man über Kalium bei 100° mehrere Tage mäßig feuchtes Ammoniakgas leitet, wird Kaliumammoniumoxyd als weiße poröse Masse erhalten, die im trockenen Zustande beim

Drücken explodiert, beim Erhitzen blau wird und schmilzt, an der Luft erhitzt rasch zu Kali wird. WEYL (*Pogg.* **123**, 350; *J. B.* **1864**, 163). S. auch Kaliumamid.

F. *Untersalpetrigsaures Kalium.* — $K_2N_2O_2$. — 1. Durch Elektrolyse einer Kaliumnitrat-, besser -nitritlösung mit einer Quecksilberkathode. ZORN (*Ber.* **12**, 1509). Auch BERTHELOT u. OGIER (*Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, (1883) 247). — 2. Aus $Fe(OH)_2$ und Kaliumnitrit. — 3. Man setzt das Silbersalz mit der berechneten Menge Kaliumjodid um. — 4. Hydroxylaminsulfosaures Kalium zerfällt beim Erhitzen oder mehrtägigem Stehen in der Kälte mit konz. Kaliumhydroxyd nach der Gleichung: $2KONK.SO_3K = (KON)_2 + 2K_2SO_3$. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 769). — 5. Aus Kaliumammonium und Stickoxyd. JOANNIS. S. D. Beste Darstellung genau analog derjenigen des Natriumsalzes (s. d.), doch verwendet man ein Amalgam, welches auf 2800 T. Quecksilber 39 T. Kalium enthält. — Die Isolierung aus der Lösung kann durch Eindampfen im Vakuum erleichtert werden. Kristallisiert im Vakuum manchmal mit Kristallwasser, sonst wasserfrei in kleinen prismatischen Kristallen. Löslich in Alkohol von 90 %, kaum in abs. Alkohol. Zersetzlicher als das Natriumsalz wenn feucht, trocken gut haltbar. DIVERS (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 95; *J. Sci. Coll.* Tokyo **11**, (1898) Teil 1). — Neutralisationswärme von $H_2N_2O_2$(Lös.) mit 2KOH: 15.60 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6], **18**, (1889) 572).

G. *Salpetrigsaures Kalium.* KNO_2. — *Darstellung.* 1. Durch Glühen von Salpeter für sich. Es gelingt auch bei starkem Erhitzen nicht, alles Kaliumnitrat zu zersetzen, vielleicht wegen Bildung eines Doppelsalzes. Bei Rotglut werden eiserne Tiegel durch Bildung von eisens. Kalium leicht durchbohrt. J. LANG (*Pogg.* **118**, 282; *J. B.* **1862**, 99). — 2. Durch Glühen von Salpeter mit Blei, Eisen, Kupfer. a) FELDHAUS (*Ann.* **126**, 71; *J. B.* **1863**, 178) und W. HAMPE (*Ann.* 125, 334; *J. B.* **1863**, 160) verfahren nach STROMEYER's Weise, vgl. salpetrige Säure, doch setzt ersterer das Blei in Anteilen von 60, später von 30 g zu 500 g geschmolzenem Salpeter und wartet die jedesmal eintretende Oxydation ab. Wendet man nicht viel mehr als 1 T. Blei auf 1 T. Salpeter an, so erfolgt die Oxydation des Bleies leicht, ohne daß bereits gebildetes salpetrigs. Salz zerstört und Aetzkali gebildet wird, doch bleibt die Hälfte des Salpeters unverändert. FELDHAUS. HAMPE neutralisiert die durch Auslaugen der Schmelze erhaltene wäßrige Lösung in der Kälte mit sehr verdünnter Schwefelsäure, dampft zum Oel ein, läßt Salpeter und Kaliumsulfat auskristallisieren und vermischt die Mutterlauge mit $1^1/_2$ Vol. Alkohol von 90 %, wo sich bei 12stündigem Stehen der Mischung außer Kristallen von Kaliumnitrat und Kaliumsulfat eine untere Oelschicht und eine obere alkoholische Schicht bilden. Man beseitigt letztere, filtriert die Oelschicht und verdampft sie zur Trockene, wobei das Kaliumnitrit als Kristallmehl zurückbleibt. — b) O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **97**, 387; *J. B.* **1866**, 154) schmilzt Salpeter im gußeisernen Tiegel mit seinem mehrfachen Gewichten Eisenfeile oder Eisenbohrspänen bei sehr mäßiger Glühhitze, bis eine Probe starken Gehalt an Kaliumnitrit zeigt, löst in Wasser, läßt den Salpeter auskristallisieren, leitet in die stark konz. Mutterlauge mit Hilfe von Stärke aus Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure bis zur Uebersättigung und dampft ein. — c) PERSOZ (*Ann. du conservat. des arts et métiers* **2**, 353; *J. B.* **1864**, 181) bereitet durch trockene Destillation von Kupferacetat fein verteiltes metallisches (oxydulhaltiges, KRAUT) Kupfer, welches er zu 100 T. mit 160 T. Salpeter unter Zusatz von Wasser innig mengt, austrocknet und bis zur Entzündung in einer eisernen Schale erhitzt, wobei eine rasch verlaufende Verbrennung stattfindet. Die erkaltete Masse gibt an Wasser Kaliumnitrit ab, welches bei Ueberschuß an Kupfer von Kaliumnitrat frei ist. Es wird am besten im geschmolzenen und wieder erstarrten Zustande aufbewahrt, da es andernfalls leicht zerfließt. In anderer Weise als aus dem essigs. Salz reduziertes Kupfer zersetzt den Salpeter erst bei höherer Temperatur und erzeugt vorzüglich Kaliumoxyd. Das wie angegeben erhaltene wirkt schon bei 200 bis 250°. — Nach MÜLLER u. PAULI (*Arch. Pharm.* [3] **14**, 245), verwendet man zweckmäßig schwammiges Kupferpulver, welches man durch Behandeln von Kupfervitriollösung mit Zinkstaub erhält, und trägt das Kupfer-Salpetergemisch in kleinen Portionen in einen schwach rotglühenden eisernen Tiegel ein. — 3. Durch Glühen mit niederen Oxyden. Man erhitzt Salpeter mit Manganoxyden, Chromsesquioxyd oder Arsentrioxyd bei Gegenwart von freien Alkalien oder alkalischen Erden. HUGGENBERG (*C.-B.* **1888**, 1112). — 4. Durch Glühen mit Schwefel, Sulfiten oder Sulfiden. a) Man trägt Schwefel in eine geschmolzene Mischung von Salpeter und Kaliumhydroxyd ein, oder eine Mischung von

trockenem Kaliumhydroxyd und Schwefel in geschmolzenen Salpeter. PAUL (*D. R.-P.* 89441. — b) Man behandelt die Nitratschmelze bei 320—420° mit überschüssigem Kaliumsulfit und laugt mit Wasser aus. CHEM. FABR. GRÜNAU (*D. R.-P.* 138029), oder man extrahiert das Nitrit mittels Alkohol. ETARD (*Compt. rend.* **84**, (1877) 209). — c) Man erhitzt ein inniges Gemisch von Baryumsulfid und Salpeter in einer Eisenschale auf dunkle Rotglut, wobei unter Erglühen Reduktion erfolgt. LE ROY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1251. — d) Reduziert man die Nitratschmelze mittels Bleiglanz, so kann als Nebenprodukt Bleiweiß gewonnen werden. WARREN (*Chem. N.* **66**, 204). — 5. Durch Glühen von Salpeter mit Kohlenstoffverbindungen. — a) Man erhitzt bei allmählich steigender Temperatur ein Gemisch von Kaliumnitrat mit Kaliumformiat und Kaliumhydroxyd; das Formiat kann in der Masse selbst durch Zuleiten von Kohlenoxyd zu dem Hydroxyd gebildet werden. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 83546; *D. R.-P.* 83909). — b) Man trägt in zum Schmelzen erhitztem Salpeter fein gepulvertes Calciumkarbid ein; es bildet sich Nitrit, Calciumkarbonat und Kohlendioxyd. JACOBSEN (*D. R.-P.* 86254). — 6. Durch Reduktion wäßriger Salpeterlösung mit Zink. STAHLSCHMIDT (*Pogg.* **128**, 466; *J. B.* **1866**, 153) versetzt eine bei 30 bis 40° gesättigte Salpeterlösung mit $^1/_{10}$ Vol. Ammoniakwasser, trägt Zinkpulver in Anteilen ein und verhindert durch Umschütteln und Abkühlen das Erwärmen der Mischung über 50°. Wenn der Salpeter fast ganz zersetzt ist, was man durch Vermischen einer gekochten und vom Zinkoxyd abfiltrierten Probe mit 3 bis 4 Vol. Alkohol nach der Menge des sich ausscheidenden Kaliumnitrats beurteilt, kühlt man ab, gießt vom Zink ab, kocht zur Verflüchtigung alles Ammoniaks, beseitigt das gefällte Zinkoxyd und leitet in die kochende Flüssigkeit Kohlendioxyd bis zur Ausscheidung des Zinks und Kadmiums. Das Filtrat, durch Neutralisieren mit sehr verdünnter Salpetersäure vom Kaliumkarbonat befreit, liefert beim Einengen Salpeterkristalle und eine das Kaliumnitrit enthaltende Mutterlauge. — 7. Durch Einleiten von Stickstofftrioxyd oder Stickstoffdioxyd in Kalilauge. FRITZSCHE (*Pogg.* **49**, 134). Im letzteren Falle entsteht zugleich Kaliumnitrat. — 8. Durch Zerlegung von Baryumnitrit, Bleinitrit oder Blei-Kaliumnitrit mit Kaliumkarbonat, oder von Silbernitrit mit Kaliumchlorid. BERZELIUS. J. LANG. Letzterer verdunstet die Lösung im Vakuum, trocknet im Wasserstoffstrom zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bei 100°. — CHAPMAN (*Laboratory* **1**, 56; *J. B.* **1867**, 187) zersetzt Salpetrigsäureamylester mit nicht überschüssigem alkoholischem Kali, H. SCHWARZ (*Dingl.* **191**, 397; *J. B.* **1869**, 194) erhält kleine Mengen Kaliumnitrit durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenen Salpeter. — Aus Baryumsuperoxyd und NO bildet sich direkt Baryumnitrit, welches durch doppelte Umsetzung in das Kaliumsalz verwandelt wird. LE ROY (*C.-B.* **1890**, 2, 329). — 9. Synthetisch aus Sauerstoff und Ammoniak. Man leitet in ein Gefäß, in welchem sich platinierter Asbest befindet, ev. unter Erwärmen Sauerstoff und Ammoniakgas ein. Es bildet sich Ammoniumnitrit, welches mit Kalilauge zu Kaliumnitrit umgesetzt wird, während das entstehende Ammoniakgas von neuem für den Prozeß verwandt wird. WARREN (*Chem. N.* **64**, 290). —

Kristalle von unbestimmbarer Form, nach HAMPE undeutliche Blätter. Nach J. LANG schwach alkalisch, nach HAMPE neutral. — Verschluckt wasserfreie Schwefelsäure und bildet salpetrig-schwefels. Kalium, nimmt aber dann noch mehr Schwefelsäure auf. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, 113). — Entgegen früheren Angaben wasserfrei. DIVERS (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 122; **16**, (1900) 40). Zerfließlich. LANG. Löslich in $^1/_3$ T. Wasser, DIVERS, unter starker Wärmeabsorption, diese Lösung absorbiert Sauerstoff. LANG. Sehr verd. Lösungen halten sich nur wenig, eine Lösung von 0.048 g KNO_2 in 1 l hielt sich ein Jahr unverändert. RUSSWURM (*Pharm. Centr. H.* **40**, 518). — Zerfließt in Alkohol von 90 % zum Oel, HAMPE; kalter Alkohol von 94 % löst nicht, LANG, absoluter Alkohol fällt das Salz aus der konz. wäßrigen Lösung fast ganz als Kristallpulver. HAMPE. Bildet mit alkoholischer Schwefelsäure ohne Gasentwicklung Salpetrigsäureäthylester. FELDHAUS. LANG. — Wirft man auf geschmolzenes Kaliumnitrit einen Kristall Ammoniumchlorid, -sulfat oder -nitrat, so treten Glüh- resp. Phosphoreszenzerscheinungen ein. TOMMASI (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1107). — Ein Gemenge von 7 T. KCN und 9 T. KNO_2 kann angesteckt werden und brennt ab; bei 450° explodiert dasselbe heftig. VAN GEUNS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **19**, 186). — Die wäßrige Lösung gibt mit hydroschwefliger Säure außer reichlicher Entwicklung farbloser Gase saures Hydroxylaminsulfat. LIDOW (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, [1] 751). — Gibt bei elektrolytischer Reduktion NH_3 und NH_3O

SULER (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 831). — Wärmetönung bei der Bildung aus N_2O_3 (Lös.) und K_2O (Lös.): 10.60 Kal. BERTHELOT u. OGIER (*Compt. rend.* **96**, 84). In festem Zustande wie in konz. Lösung schwach gelb und zwar etwas intensiver als $NaNO_2$. DIVERS.

Das Nitrit des Handels enthält als Verunreinigung freies Alkali, Karbonat, Chlorid und Sulfat. Ca. 1/4 T. Nitrat. DIVERS. 80—90% Nitrit, KRAUCH III. Aufl., S. 196.

			HAMPE.	LANG. Bei 100°.
K_2O	94.3	50.05	50.03	50.23
N_2O_3	76.1	40.39		40.10
H_2O	18	9.56		9.54
$2(KNO_2).H_2O$	188.4	100.00		99.87

H. *Salpetersaures Kalium.* KNO_3. — a) *Neutrales.* — *Kalisalpeter. Nitrum.* — Bildet sich überall an der Erdoberfläche, wo stickstoffhaltige organische Substanzen oder Ammoniakverbindungen bei Gegenwart von Basen und Kaliumverbindungen dem oxydierenden Einfluß feuchter Luft unterliegen, und häuft sich, besonders in regenarmen Klimaten, infolge der Kapillarität des Bodens in den oberen Schichten an. S. auch Salpetersäure, Bd. I. — Im *Amaranthus blitum* fand A. BOUTIN (*Compt. rend.* **76**, 413; **78**, 261; *C.-B.* **1873**, 230; **1874**, 280) 10 bis 12%, im *Am. ruber* 16, *Am. atropurpureus* 22.77% der Trockensubstanz an Kaliumnitrat, von dem ein Teil an trockener Luft auswittert. Das Kalium des Salpeters stammt meist aus Feldspattrümmern. — Kaliumhydroxyd leuchtet im Dunkeln beim Betropfen mit Salpetersäure. PLAC. HEINRICH (*Phosphorescenz der Körper, Abh. 1 bis 5, Nürnberg* **1811** *bis* **1820**). —

Darstellung. 1. Der Rohsalpeter wird durch Auslaugen salpeterhaltiger Erde gewonnen; entweder solcher Erde, in welcher sich der Salpeter ohne absichtliches Zutun, aber doch infolge menschlicher Haushaltungen oder des Tierlebens, anhäuft, oder von Erde, in welcher die Bildung des Salpeters durch geeignete Behandlung in den Salpeterplantagen hervorgerufen worden ist.

In Ostindien benutzt man kalkhaltige Erde aus der Nähe von Wohnstätten, welche den Harn der Bewohner, aber kaum andere organische Stoffe aufgenommen hat. Man läßt sie vor dem Auslaugen zuweilen, um sie anzureichern, im Sommer im Freien, während der Regenperiode bedeckt liegen. Siehe PALMER (*J. Chem. Soc.* [2] **6**, 318; *Techn. J. B.* **1868**, 294), GRÜNEBERG (*Polyt. Centr.* **1868**, 971; *Techn. J. B.* **1868**, 293). In der Schweiz diente dazu der Inhalt von Gruben, welche unter den Viehställen gelegen, den Harn des Viehs aufnehmen, nachdem sie zuvor mit kalkhaltiger poröser Erde gefüllt sind. Siehe BEHRENS (*Dingl.* **141**, 396; *Techn. J. B.* **1856**, 89).

In den *Salpeterplantagen* mengte man stickstoffhaltige Tier- und Pflanzenstoffe, deren Zersetzung an einem dunklen Orte in Berührung mit wenig Luft eingeleitet ist, mit Mergel, Bauschutt, Holzasche oder anderen Substanzen, welche wie die genannten Alkali- oder Erdalkalikarbonate enthalten und formt aus ihnen Haufen, Mauern oder abgestumpfte Pyramiden (*Salpeterwände* oder *Salpeterberge*), welche, mit Mistjauche oder Harn angefeuchtet, der Luft ausgesetzt werden, bis nach 2 bis 3 Jahren der Gehalt an salpeters. Salzen genügend groß geworden ist. Man kratzt hierauf die äußere Schicht der Erdhaufen bis auf 2 bis 3 Zoll Tiefe als die salpeterreichste ab, läßt sie noch unter wiederholtem Anfeuchten mit Wasser einige Zeit liegen, laugt mit Wasser aus, gießt die Lauge, welche außer Kaliumnitrat auch Calcium- und Magnesiumnitrat, sowie Calcium- und Alkalichlorid enthält, auf Holzasche oder Kaliumkarbonat und kocht die klare Flüssigkeit ein, bis der größte Teil der Alkalichloride anschießt, die man mechanisch entfernt. Die eingekochte Flüssigkeit liefert beim Erkalten in den Kristallisiergefäßen rohen Salpeter. — Auch kann man durch Kochen der Rohlauge mit Kalk das Magnesiumnitrat zersetzen und hierauf das Calciumnitrat durch Kaliumsulfat oder durch ein Gemenge von Kaliumchlorid und Glaubersalz in Kalisalpeter verwandeln. S. WALTL (*Polyt. Centralh.* **1859**, 129; *Techn. J. B.* **1859**, 182), über die Gewinnung in Debreczin s. *Industriestatistik Oesterr.*, Wien **1861**, 78; *Techn. J. B.* **1862**, 267), in Frankreich LONGCHAMP (*Dingl.* **117**, 436), BERTHELOT (*Bull. soc. chim.*

[2] 14, 355). — Der Rohsalpeter wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt, wobei man die Lauge mit Leim klärt und durch Umrühren während der Kristallisation die Bildung großer Kristalle, welche Mutterlauge einschließen würden, verhindert.

Zu Lille wäscht man den Rohsalpeter, welcher 8 bis 10% Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Alkalikarbonate und Wasser enthält, mit gesättigter Salpeterlösung, löst in heißem Wasser, klärt durch Zusatz von Gelatine und erhält durch gestörte Kristallisation ein Salpetermehl, welches 0.5% Kaliumchlorid enthält. Die Waschwässer liefern bei weiterem Einengen Kochsalz und noch Kaliumnitrat; enthalten sie Natriumkarbonat, so neutralisiert man vor dem Kristallisieren mit Salzsäure, wodurch die getrennte Kristallisation erleichtert wird. de Claubry (*Bull. soc. d'encour.* 1864, 94; *Techn. J. B.* 1864, 223). Der Rest der Chlormetalle kann auch durch Fällung mit Silbernitrat und Entfernung des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff, oder nach Grote (*N. Br. Arch.* 15, 192) durch Abdampfen des mit $^1/_{16}$ Salpetersäure und mit wenig Wasser angefeuchteten Salpeters bis zur völligen Trockne entfernt werden.

2. Durch Umsetzung von Natronsalpeter mit Kalisalzen. a) Bei Anwendung von Kaliumchlorid löst man dieses Salz in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche in der Hitze 1.2 bis 1.21 spez. Gew. zeigt, trägt in dieselbe die äquivalente Menge Natronsalpeter ein, verdampft bis zu 1.5 spez. Gew., wobei sich Kochsalz ausscheidet, welches herausgezogen und gewaschen wird, läßt die Lauge durch kurzes Absitzen sich klären und unter Umrühren erkalten, wobei Kaliumnitrat anschießt. Die eingekochte und von dem dabei niederfallenden Kochsalz befreite Mutterlauge liefert beim Erkalten eine zweite Kristallisation von Salpeter; die jetzt noch bleibende Mutterlauge wird in die Lösekessel zurückgeführt. — S. Longchamp (*Dingl.* 117, 454; *Ann. Chim. Phys.* 9, 9), Anthon (*Dingl.* 149, 39; *Techn. J. B.* 1858, 154), Lunge (*Dingl.* 182, 385; *Techn. J. B.* 1866, 223), über das Verdampfen der Laugen mit Hilfe der Sonnenwärme Coudurié (*Chem. N.* 1866, 192 u. 276; *Techn. J. B.* 1866, 222). — b) Bei Anwendung von Aetzkali löst man den Natronsalpeter in Kalilauge von 1.5 spez. Gew., läßt kristallisieren, verdampft die Mutterlauge wieder zu 1.5 spez. Gew., läßt nochmals anschießen und gewinnt durch vollständiges Eindampfen der Mutterlauge und Schmelzen des Rückstandes Natriumhydroxyd. Ersetzt man das Aetzkali durch Kaliumkarbonat, so wird als zweites Produkt Natriumkarbonat gewonnen. S. Wöllner (*Polyt. Notizbl.* 1860, 49; *Techn. J. B.* 1860, 204), Gentele (*Dingl.* 118, 200), Schnitzer (*Dingl.* 162, 132; *Techn. J. B.* 1861, 220), welcher ein Gemenge von Aetzkalk und Potasche anwendet, Lunge (*a. a. O.*), Gräger (*Polyt. Centr.* 1865, 745; *J. B.* 1865, 777), Nöllner (*Polyt. Centr.* 1868, 264; *Techn. J. B.* 1868, 288), Grüneberg (*das.* 1868, 288, 968). —

3. Durch Umsetzung von Natriumnitrat zunächst mit Baryumsalzen und Ueberführung des Baryumnitrats in Kaliumnitrat. Duflos (*Chem. Apothekerbuch*, Breslau 1857, 461), und Bolley (*Dingl.* 155, 418; *Techn. J. B.* 1860, 201) zerlegen das Natriumnitrat mit Baryumchlorid, das erhaltene Baryumnitrat durch Kaliumsulfat oder -karbonat. Aehnlich verfährt Scherpf (*Techn. J. B.* 1866, 227). Coudurié (*a. a. O.*) wendet auch Baryumsulfid an, zersetzt das Baryumnitrat mit Bleisulfat, das Bleinitrat durch Kaliumsulfat.

Auch die Zersetzung des Kaliumchlorids durch Salpetersäure, Fraser (*Dingl.* 151, 398; *Techn. J. B.* 1859, 182), die des Kaliumkarbonats durch Bleinitrat, Delafield (*Chem. N.* 1866, 173; *Techn. J. B.* 1866, 270) ist zur Darstellung von Kalisalpeter in Vorschlag gebracht. Ueber die Darstellung großer Salpeterkristalle s. Stinde (*Polyt. Centr.* 1866, 475; *Techn. J. B.* 1866, 228), über ein bei Verarbeitung der Mutterlaugen, falls Staßfurter Kaliumchlorid angewandt wird, auftretendes borsäure- und magnesiumhaltiges Doppelsalz s. Nöllner (*Zeitschr. Chem.* 1866, 89; *J. B.* 1866, 151). —

4. Aus den Osmosewässern der Zuckerfabriken. d'Havrincourt (*Dingl.* 264, 510).

Aller durch Umsetzung dargestellte Salpeter wird durch Decken mit gesättigter Salpeterlösung gereinigt. — *Verunreinigungen des Salpeters*: Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumnitrat. Chlorsaure Salze, Beckurts (*Arch. Pharm.* 13, 333), Perchlorate, Hellich (*Chem. Ztg.* 18, 485; Häussermann (*Chem. Ztg.* 18, 1206). Gereinigter Salpeter enthält häufig Spuren von Kaliumnitrit. Mitunter ganz geringe Mengen von Jodverbindungen. R. Böttger (*Polyt. Notizbl.* 1868, 272; *Techn. J. B.* 1868, 297). Auch der reinste Salpeter enthält noch Kieselsäure. Stas (*Atomgew. u. Proport.* 253). — Wird von

beigemengtem Perchlorat teils durch Schmelzen, HÄUSSERMANN, teils durch Auslaugen und Umkristallisieren, RUER)*D. R.-P.* 81102), gereinigt.

Der Salpeter ist dimorph. Gewöhnlich erscheint er in prismatischen Kristallen des rhombischen Systems, ausgedehnt nach der Hauptachse. Fig. 1, 2 u. 3. a : b : c = 0.591 : 1 : 0.701. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 597. In ihrer Zone bilden Prisma ∞P(p) und Brachypinakoid (b) eine fast regelmäßige sechsseitige Säule. Oben herrscht gewöhnlich die Grundpyramide P (o), samt dem zugehörigen Brachydoma $P\breve{\infty}$ (q) oder dem zweifach steileren $2P\breve{\infty}$ vor; zuweilen fehlen die Pyramidenflächen und dafür treten mehrfache Brachydomen und das basische Pinakoid (c) auf, wie in Fig. 3, wo t = $4P\breve{\infty}$. Selten die Pyramiden $^1/_2$P und 2P, das Brachydoma $^1/_2 P\breve{\infty}$ und das Makropinakoid. Zwillinge nach ∞P sind nicht selten, so daß auch in dieser Beziehung der Salpeter mit dem Aragonit gleichartig erscheint. — p : p = *119°24'; p : b = 120°18'; q : q = 109°48'; q : b = *125°6'; s : s = 70°52'; t : t = 39°10'; $^1/_2 P\breve{\infty}$: $^1/_2 P\breve{\infty}$ = 141°16'; p : q = 106°52'; p : s = 114°16'; p : t = 118°23'; o : o = 131°36', 90°56' (Polkanten), 108°40' (Mittelkante); o : c = 125°40'; o : q = 135°28'; o : p = 144°20'; o : b = 114°12'. Spaltbar unvollkommen nach b und p. RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie*, Berlin **1855**, 114); ältere Messungen von MILLER (*Phil. Mag.* [3] 17, 38; *Pogg.* **50**, 376) stimmen damit bis auf etwa $^1/_2$° überein. Seltener, z. B. beim Fällen einer gesättigten Salpeterlösung durch Alkohol, auch bei langsamem Verdunsten einzelner Tropfen Salpeterlösung und beim Erwärmen prismatischer Salpeterkristalle bis nahe zum Schmelzpunkt entsteht die zweite, hexagonale Form. Es sind einfache Rhomboeder, bei denen der ebene Winkel der Rhomben (mikroskopisch gemessen) = 102°50' ist, woraus sich der Polkantenwinkel des Rhomboeders zu 106°36' bestimmt. Außerdem ein, oder beide hexagonale Prismen, das Rhomboeder —$^1/_2$R, das basische Pinakoid und ein Skalenoeder, welches die Mittelkanten des Grundrhomboeders zuschärft. FRANKENHEIM (*Pogg.* **40**, **44**; **92**, 354). — Große Kristalle der ersten Form springen beim Erwärmen in der Hand, rhomboedrische Kristalle trüben sich in Berührung mit prismatischen und werden (auch beim Ritzen mit einem harten Gegenstande) zu einem Aggregat prismatischer Teilchen. FRANKENHEIM. —

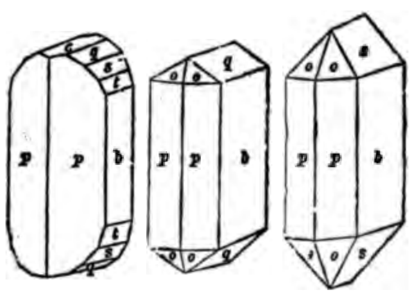


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Bei der Umwandlung des hexagonalen in prismatischen Salpeter bei 125—130° werden 1.20 Kal. frei. BELLATI u. ROMANESE (*J. B.* **1885**, **200**). —

Spez. Gew. gegen Wasser von 3°9, SCHRÖDER, JOULE u. PLAYFAIR, a) bei 0°, b) beim Schmelzpunkte, QUINCKE, gegen Wasser von 15°, KOPP, bei 16°, STOLBA, a) in großen, b) in kleinen Kristallen, c) geschmolzen, GRASSI (*J. Pharm.* [3] **11**, 184; *J. B.* **1847** u. **1848**, 39):

SCHRÖDER.	JOULE u. PLAYFAIR.	QUINCKE.		KOPP.	STOLBA.		GRASSI.	
		a.	b.		a.	b.	c.	
2.086	2.096—2.108	2.087	1.702	2.105	2.0875	2.109	2.143	2.132.

2.101 KARSTEN, 2.1 SCHIFF, 2.126 BUIGNET. — Molekularvolumen 47.9. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 313). — Der Salpeter schmilzt bei 339°, PERSON (*J. B.* **1847** u. **1848**, 73), QUINCKE (*Pogg.* **135**, 642; *J. B.* **1868**, 20), CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, 28; bei 342°, BRAUN (*Pogg.* **154**, 190). — Schmelzwärme 0.0484 für 1 g, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3], 27, (1849) 250). — Derselbe gesteht wieder bei 338°, SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **102**, 293; *J. B.* 1857, 19), zu einer weißen undurchsichtigen Masse, welche um so deutlicher strahlig kristallinisch ist, je reiner das Kaliumnitrat ist. In dünner Schicht auf Glas geschmolzen, gesteht der Salpeter beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse, welche nach einigen Minuten und sogleich beim Berühren mit einer Nadel, eine vom Berührungspunkte aus sich fortpflanzende Veränderung erleidet. TALBOT (*Phil. Mag. J.* 12, 145). — Elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes bei 342° : 6500 . 10^{-8}. BRAUN (*Pogg.* **154**, (1870) 161). — Durch Messungen der Veränderung der kapillaren Zunahme mit der Temperatur wird es wahrscheinlich, daß KNO_3

in geschmolzenem Zustande aus 9—10 assoziierten Molekülen besteht. BOTTOMLEY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 272). —

Molekularrefraktion, Dfest 21.36, KOHLRAUSCH; 21.44, MITSCHERLICH; 21.51, SCHRAUF; flüssig, 22.26, GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **71**, 822); in verdünnter Lösung: $\mu = 0.231$, $M = 23{,}3$. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, (1890) 41). — Spez. Wärme zwischen 14 und 45°: 0.232, KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, 1, 289); zwischen 13 und 89°: 0.23875 REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129); zwischen 350 und 435° (geschmolzen): 0.33186 PERSAN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 295). — Spez. Wärme der wäßrigen Lösung: mit $25H_2O = 0.832$; mit $50H_2O = 0.901$; mit $200H_2O = 0.966$. THOMSEN (*Pogg.* **142**, 337); von Lösungen von 2 Aeq. KNO_3 in

Aeq. H_2O	50	100	200	
				zwischen 18 und 23°:
Spez. Wärme	0.8320	0.9005	0.9430	
Mol. Wärme	917	1803	3586	
				zwischen 22 und 52°:
Spez. Wärme	0.8335	0.9028	0.9475	
Mol. Wärme	919	1808	3603	

MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 410).

Bildungswärme aus den Elementen: 119.48 Kal.; aus K_2, O_2, $2NO_2$: 242.97 Kal.; der Lösung aus K_2, O und N_2O_5 in Wasser: 192.10 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **3**, 236). Neutralisationswärme HNO_3 und KOH (Lös.): 27.54 Kal. THOMSEN (*ibid.* **1**, 321); 31.02 FAVRE u. SILBERMANN; 27.60 BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 34, 100). $HNO_{3\,fest} + KOH_{fest} = KNO_{3\,fest} + H_2O_{fest} + 42.20$ Kal. BERTHELOT. Lösungswärme —8.52 Kal. THOMSEN (*loc. cit.* **3**, 236); —8.29 BERTHELOT. —

Der Salpeter gilt für luftbeständig, jedoch nehmen nach MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 271) 100 T. bei 14 bis 20° neben Wasser unter einer Glocke in 22 Tagen 339 T. Wasser auf und kleine Mengen zerfließen dabei endlich ganz. — Zerfließt, sobald der Partialdruck des Wasserdampfes 15.5—16.5 mm übersteigt. KORTRIGHT (*J. of phys. Chem.* **3**, 328). — Er löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption; 16 T. Salpeter mit 100 Wasser von 13°2 geben eine Lösung von +3°, also 10°2 Temperaturerniedrigung. Beträgt die Anfangstemperatur 23°, so sinkt sie auf 12°2, also um 12°8; beträgt sie 0°, so sinkt sie nicht unter —2°7, weil hier der Gefrierpunkt der Lösung erreicht ist, RÜDORFF (*Pogg.* **136**, 276; *J. B.* **1869**, 1855); auch mit 100 T. Schnee von —1° vermischt, geben 13 Salpeter —2°85. RÜDORFF (*Pogg.* **122**, 337; *J. B.* **1864**, 94). S. auch HANAMANN (*Pharm. Viertelj.* **13**, 7). — Wasser von 200° löst Salpeter ohne Temperatur-Erniedrigung. BERTHELOT (*Ber.* **7**, 1036). —

100 T. Wasser lösen (nach den Versuchen von GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **11**, 314), KARSTEN, LONGCHAMP, GERLACH und nach eigenen von MULDER berechnet) Kaliumnitrat bei:

Im Auszuge nach *Scheikund. Verhandel.* **1864**, 87.

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°
13.3	17.1	21.1	26.0	31.2	37.3	44.5	54	64	74	86	98	111	124	139

75°	80°	85°	90°	95°	100°	105°	110°	114°	114°1
155	172	189	206	226	247	272	301	326	327,4.

Hiernach ist die Kurve, welche die Löslichkeit des Salpeters in Wasser darstellt, eine für niedrigere Temperatur schwach gebogene, für höhere nahezu gerade, steilansteigende Linie.

ANDREÄ (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 468) fand nach zwei Methoden übereinstimmende Resultate:

Temp.	0.05	0.25	4.00	9.92	12.63	16.30	21.50	23.82	26.39
Löslichk.	13.35	13.46	16.00	20.80	23.36	27.23	33.52	36.64	40.28

Temp.	40.10	44.50	50.00	50.10	55.13	59.16	68.29
Löslichk.	64.12	73.25	85.36	85.82	97.42	107.63	132.11.

Für die Löslichkeit gelten die folgenden Formeln:

$Y_{-10^\circ}^{69^\circ} = 17.0 + 0.7118\, t$; $Y_{69^\circ}^{125^\circ} = 59.0 + 0.375\, t$;

$Y_{125^\circ}^{338^\circ} = 80.0 + 0.0938\, t$. ETARD (*Compt. rend.* **108**, 176).

$S_{0^\circ}^{69^\circ} = 1.20412 + 0.019877\,(t - 4) - 0.0000882\,(t - 4)^2$ oder

$= 1.20385 + 0.019896\,(t - 4) - 0.0000883\,(t - 4)^2$ ANDREÄ.

$S_{0^\circ}^{100^\circ} = 13.32 + 0.5738\, t + 0.017168\, t^2 + 0.0000035977\, t^3$. KOPP.

$\log S = 0.8755 + 0.2003\left(\frac{t}{100}\right) - 0.7717\left(\frac{t}{100}\right)^2$. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **136**, 312); GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 150); v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 67). — Der rhomboedrische Salpeter (s. S. 32) ist leichter löslich als der prismatische und bildet leicht übersättigte Lösungen. FRANKENHEIM. — Die gesättigte Lösung siedet bei 114°1 MULDER, 114°5 GRIFFITH, 115°9 LEGRAND, GERARDIN, 117° MAGNUS, 118° KREMERS, 126° LEPAGE; dabei erleidet sie nach MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, 243) eine partielle Zers., der zu Folge der Rückstand alkalisch reagiert. — Die Lösung zersetzt sich im Sonnenlicht unter Abgabe von Sauerstoff, im Dunkeln nicht. LAURENT (*Bull. Acad. Belg.* [3] 21, 337).

Siedepunkt (S) der wäßrigen Lösung (a = g KNO_3 in 100 g Wasser).

S:	100	101	103	105	107	109	111	113	115
a:	0	23	56	82	120.5	164	215	274	338.5

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 444).

Die Temperatur, bei welcher Wasser aus Salpeterlösungen gefriert, liegt bei Lösungen, welche auf 100 g Wasser 4 g oder weniger Salpeter enthalten, für je 1 g Kaliumnitrat 0.275° RÜDORFF, 0.305 RAOULT unter 0°. Dampfdruckverminderung 0.281 × 7.6 RAOULT (*Compt. rend.* **87**, 167). Aber konzentriertere Lösungen gefrieren früher, als es nach dieser Regel der Fall sein sollte; solche die 12 g Salpeter auf 100 Wasser enthalten, bei 12 × 0.242° oder bei — 2.904°, überhaupt nimmt mit wachsender Konz. die Erniedrigung des Gefrierpunktes ab. RÜDORFF (*Pogg.* **145**, 607). S. auch DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **23**, 366; **25**, 502; *J. B.* **1871**, 26). —

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 27.77 RÜDORFF, 30.80 RAOULT.

Spez. Gew. der wäßrigen Lösung von Kaliumnitrat bei 15°.

Nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, 286).

% KNO_3.	Spez. Gew.	% KNO_3.	Spez. Gew.	% KNO_3.	Spez. Gew.
1	1.00641	8	1.05197	15	1.09977
2	1.01283	9	1.05861	16	1.10701
3	1.01924	10	1.06524	17	1.11426
4	1.02566	11	1.07215	18	1.12150
5	1.03207	12	1.07905	19	1.12875
6	1.03870	13	1.08596	20	1.13599
7	1.04534	14	1.09286	21	1.14361

Spez. Gew. der Lösung bei 20.1°: BARNES und SCOTT (*J. of phys. Chem.* **2**, (1898) 536):

% KNO_3	25.54	17.88	8.706	4.389	2.030
Spez. Gew.	1.1783	1.1200	1.0553	1.0264	1.0113.

Spez. Gew. der bei 15° gesättigten Lösung 1.134, MICHEL u. KRAFFT, der bei 16° gesättigten 1.138, STOLBA (*J. prakt. Chem.* **97**, 503; *J. B.* **1866**, 16), der bei 18° gesättigten, welche 29.45 KNO_3 auf 100 Wasser enthält, 1.1601. KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin **1843**, 85). S. auch ANDREWS (*J. B.* **1850**, 30), KREMERS (*Pogg.* **95**, 110; **96**, 62; *J. B.* **1855**, 294), H. SCHIFF (*Ann.* **108**, 326; *J. B.* **1885**, 37), W. SCHMIDT (*Pogg.* **107**, 244 u. 539; *J. B.* **1859**, 128). — Volumveränderungen der Lösungen: KREMERS (*Pogg.* **114**, 41; *J. B.* **1861**, 60).

Wärmekoeffizient wäßriger Lösungen:

Temp.	45.5 g im Lit.	91 g im Lit.
0—5	99	183
5—10	155	223
10—15	208	270
15—20	253	309
20—25	299	343
25—30	334	375
30—35	372	398
35—40	407	430

Forch (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 119).

Tabellen über Ausdehnung der Lösungen zwischen 20 und 80°, Nicol (*Phil. Mag.* [5] **23**, 385). — Tension der gesättigten wäßrigen Lösung bei 20° ungefähr 15 mm Lescoeur (*Compt. rend.* **103**, 1128). — Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von 5—100 % bei Temperaturen von 15—370° läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\lambda_c^t = C(0.1477 + 0.0056817\,t - 0.000007833\,t^2).(0.037793 - 0.00035707\,C),$$

worin γ_c^t die Leitfähigkeit bei der Temperatur t und der Konzentration C bedeutet. Kramers (*Arch. néerland. sc. exact. et natur.* [2] **1**, 455). Aeltere Angaben über Leitfähigkeit bei Lenz (*Mém. Acad. St. Petersburg* [5] **26** Nr. 3). Innere Reibung einer Normallösung 0.959. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **1**, 285).

Verhalten von Salpeterlösungen zu den Lösungen anderer Salze.

Salpetersaures Kalium und salpetersaures Ammonium. — Mit Ammoniumnitrat können sehr wahrscheinlich keine direkten isomorphen Mischungen erhalten werden, wohl aber eine isodimorphe Reihe mit zweierlei Arten von Mischkristallen, die zwar beide rhombisch sind, jedoch zwei verschiedenen Typen angehören. Retgers (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 622). — Lösungen beider Salze von gleicher Konz. erwärmen sich beim Vermischen. Winkelmann. Beim Uebergießen von 4 Unzen jedes der beiden Salze mit 8 Unzen Wasser von 19° sinkt die Temp. auf —5°, also um 24°. Hanamann (*Pharm. Viertelj.* **13**, 10). — Eine gesättigte Lösung von Kaliumnitrat nimmt Ammoniumnitrat ohne alle Abscheidung von Kaliumnitrat auf, dagegen erfolgt beim Auflösen von Kaliumnitrat in einer Lösung von Ammoniumnitrat nach einiger Zeit eine Abscheidung von Ammoniumnitrat. Diese beiden Lösungen, ebenso die durch Sättigen von Wasser mit einem Gemenge beider Salze bereitete zeigen dasselbe spez. Gew. Karsten (*Philos. d. Chem.* **1843**, 91). 100 T. Wasser (2) zuerst bei 11° mit Ammoniumnitrat, dann bei 9° mit Kaliumnitrat gesättigt; ebenso bei 15° behandelt (5), allein mit je einem Salze gesättigt, (1, 3, 4 u. 6) enthalten gelöst:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	Bei 9°.		Bei 11°.		Bei 15°.	
KNO_3	20.2	40.6	—	26.0	46.2	—
NH_4NO_3	—	88.8	143	—	130.4	161

Also wird bei 9 bis 11° die Löslichkeit des Salpeters durch die Gegenwart des Ammoniumnitrats verdoppelt und von letzterem Salz etwa der dritte Teil gefällt. Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 170). Auch hier, wie beim Kaliumammoniumsulfat (s. d), ist, weil eine Verdrängung des einen Salzes durch das andere stattfindet, die Zusammensetzung der Lösung von dem relativen Verhältnis der im Ueberschuß vorhandenen Salze abhängig, so zwar, daß in der Wärme bereitete und auf 20°1 abgekühlte Lösungen auf 100 T. Wasser enthalten:

	1.	2.	3.
KNO_3	36.1	43.6	32.88
NH_4NO_3	151.0	148.9	174.71

1. wenn man 50 Wasser, 100 Ammoniumnitrat, 35 Kaliumnitrat anwendet, 2. wenn man 15 ccm dieser Lösung noch mit 3 g Kaliumnitrat oder 3. mit 3 g Ammoniumnitrat erwärmt und abkühlt. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 472). Die Temp. einer solchen (etwa nach 1 bereiteten) Lösung verändert sich sowohl beim Eintragen von Kaliumnitrat, wie auch von Ammoniumnitrat, und zwar bewirkt Kaliumnitrat Sinken der Temp. von 15°6 auf 15°2 und hierauf rasches Steigen auf 15°9. Ammoniumnitrat bewirkt anfangs ein Sinken der Temperatur von 15°6 auf 14°4, dann wieder ein Steigen bis auf 15°2. In beiden Fällen löst sich das zugesetzte Salz rasch, worauf mit Umkehr der Temperaturveränderung Salzausscheidung eintritt. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 564).

Salpetersaures Kalium mit schwefels. Ammonium (und *salpetersaures Ammonium mit schwefels. Kalium*). — Bereitet man Lösungen aus dem ersten oder aus dem zweiten dieser Salzpaare durch Erwärmen mit einem Ueberschuß des Salzgemenges und Abkühlen auf 16 oder 20°, so zeigen sie eine verschiedene Zusammensetzung. In der ersten Lösung bewirkt Kaliumnitrat ein Sinken, Ammoniumsulfat ein Steigen der Temperatur. Erwärmen der ersten Lösung mit Kaliumnitrat und Wiederabkühlen steigert ihren Gehalt an Kalium, während der an Schwefelsäure und Ammonium sinkt, die gleiche Behandlung mit Ammoniumsulfat erhöht den Gehalt an Schwefelsäure und Ammonium und erniedrigt den Kaliumgehalt. In der zweiten, aus Kaliumsulfat und Ammoniumnitrat dargestellten Lösung bewirkt Kaliumsulfat eine Erhöhung, Ammoniumnitrat eine Erniedrigung der Temperatur, auch hier verdrängt jedes der beiden Salze, wenn es mit der abgegossenen Lösung erwärmt und wieder abgekühlt wird, einen Teil des anderen aus der Lösung. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 569).

Salpetersaures Kalium mit Chlorammonium. — Lösungen beider Salze von gleicher Konz. erwärmen sich beim Vermischen. A. Winkelmann (*Pogg.* **149**, 492). Aus einem Ueberschuß beider Salze lösen 100 T. Wasser 1 bis 5 bei 18°75, 6 bei 14°8

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
KNO_3	29.9	30.56	37.68	38.62	—	34.2
NH_4Cl	—	44.33	37.98	39.84	36.7	38.8
		74.89	75.66	79.46		73.0

1 und 5 nach Mulder. 2. wenn man in eine gesättigte Kaliumnitratlösung Ammoniumchlorid, 3 wenn man in die gesättigte Ammoniumchloridlösung Kaliumnitrat einträgt, 4 wenn man beide Salze zugleich mit Wasser behandelt. Karsten (*Philos. der Chem.* **1843**, 96). Die durch Erwärmen mit dem überschüssigen Salzgemisch bereitete und durch 18stündiges Hinstellen auf 14°8 abgekühlte Lösung zeigt die Zusammensetzung 6, einerlei, ob der Ueberschuß eines der beiden angewandten Salze größer oder kleiner war; auch ändert sie ihre Temperatur nicht beim Eintragen weder von Ammoniumchlorid noch von Kaliumnitrat, und nicht die Zusammensetzung, wenn die vom überschüssigen Salz abgegossene Lösung mit Kaliumnitrat oder mit Ammoniumchlorid nochmals erwärmt und abgekühlt wird. Sie enthält Chlor und Ammonium in dem Verhältnis, wie sie Ammoniumchlorid bilden. Kaliumchlorid erhöht die Temperatur dieser Lösung um 0.7°, Ammoniumnitrat erniedrigt sie um 0.5°. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 560). — Bei 2 und 3 haben die zuerst vorhandenen Salze ihre Löslichkeit behalten und dem Wasser gestattet noch das zweite Salz daneben aufzunehmen. Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 199). Kaliumnitrat wird aus seiner wäßrigen, mit Ammoniumchlorid versetzten Lösung nicht mehr durch solche Salze gefällt, die es aus der ammoniumfchloridreien Lösung niederschlagen. Margueritte (*Compt. rend.* **38**, 304; *J. B.* **1854**, 281). — Beim Auflösen von 3 Unzen Kalisalpeter und 3 Unzen Salmiak in 6 Unzen Wasser fällt die Temperatur von 17 auf —3°5, also um 20°5. Hanamann (*Pharm. Viertelj.* **13**, 9). S. auch unten.

Ein sorgfältig bereitetes Gemisch von Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid *nach gleichen Molekülen* (Gemisch 1) verhält sich in einigen Fällen gleich wie ein ebensolches Gemisch aus Kaliumchlorid und Ammoniumnitrat (Gemisch 2), in anderen Fällen verhält es sich abweichend. a) 1 oder 2 zu 4 und 6 g in 50 ccm Wasser gelöst, erniedrigen den Gefrierpunkt gleichmäßig auf — 3°35 und 4°7. — b) Die aus den konz. Lösungen der Gemische 1 oder 2 sich abscheidenden Salzgemenge zeigen dieselbe Zusammensetzung. — c) 2, 4 und 6 g der Mischung 1 in je 50 ccm Wasser gelöst, bewirken ein Sinken der Temperatur um 2°9, 5°7, 8°3; dieselben Mengen der Mischung 2 aber um 2°5, 4°9, 7°0. Löst man die Mischungen 1 oder 2 in kaltem Wasser und läßt neben Schwefelsäure verdunsten, so bewirkt der trockene Salzrückstand dieselbe Temperaturerniedrigung und zwar die der Mischung 1. Hat man in der Wärme gelöst und bei 100° verdunstet, so bleibt bei 1 und 2 ein Rückstand, welcher zu 2, 4 und 6 g in 50 ccm Wasser gelöst, die Temperatur um 2°7, 5°3, 7°7 erniedrigt. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 573).

Salpetersaures mit neutralem schwefelsaurem Kalium. — Eine gesättigte Kaliumnitratlösung nimmt etwas Kaliumsulfat, und umgekehrt eine gesättigte wäßrige Lösung von Kaliumsulfat langsam etwas Kaliumnitrat ohne Abscheidung auf, dann tritt während der Auflösung des Salpeters eine Ausscheidung von Kaliumsulfat ein. Karsten (*Philos. d. Chem.* Berlin 1843, 90). Wird Wasser gesättigt 1. bei 18°75 mit Kaliumnitrat allein, Mulder; 2. bei derselben Temperatur zuerst mit Kaliumnitrat, hierauf mit Kaliumsulfat, oder zugleich mit beiden Salzen, oder auch zuerst mit Kaliumsulfat hierauf mit Kaliumnitrat, Karsten; 3. zugleich mit beiden Salzen bei 20°, und 4. bei 40°, H. Kopp (*Ann.* **34**, 268); 5. bei 18°75 mit Kaliumsulfat allein, Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, **202**), so enthalten die Lösungen auf 100 T. Wasser:

	1	2	3	4	5
KNO_3	29.90	29.42	26.9	59.35	—
K_2SO_4	—	4.00	6.6	5.75	10.8

Mulder bezweifelt die Richtigkeit der Versuche 3 und 4, aus Vers. 2 ergi-
ß Kaliumnitrat trotz des Zutritts von Kaliumsulfat seine Löslichkeit unverändert

1 T. Salpeter löst sich in 1.4 T. Salpetersäurehydrat, und bei 20° in 3.8 T., bei 123° in 1 T. Salpetersäure von 1.423 spez. Gew. C. Schultz (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 531; *J. B.* **1869**, 229). Vgl. auch unten unter c. Die wäßrige Salpeterlösung verschluckt mehr Ammoniak als Wasser und hinterläßt bei freiwilligem Verdunsten ammoniakfreien Salpeter. Raoult (*Compt. rend.* **77**, 1078). — Löslich in flüssigem Ammoniak. Franklin und Kraus (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) **23**, 277; **24**, (1900) 83). — Kaliumnitrat löst sich in wäßrigem 20 % Kaliumacetat. A. Stromeyer. Löst sich nicht in absolutem Alkohol, in wasserhaltigem Alkohol von ein und derselben Temperatur löst es sich proportional dem Wassergehalt, doch stets in kleinerer Menge als das Wasser für sich lösen würde. Die Zunahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur ist für Alkohol verschiedener Stärke durch einander analoge Kurven darstellbar, welche sämtlich rasch steigen, doch um so weniger je stärker der Alkohol ist. Gerardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 150; *J. B.* **1865**, 64). Bei 15° lösen 100 T. Alkohol,

10	20	30	40	50	60	80 Gewichtsproz.

wasserfreien Alkohol enthaltend,

13.2	8.5	5.6	4.3	2.8	1.7	0.4 T Kaliumnitrat,

H. Schiff (*Ann.* **118**, 365; *J. B.* **1861**, 87). — Unlöslich in Propylalkohol. Schlamp (*Z. physik. Chem.* **14**, 272). — 1 T. Salpeter löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 T. Glycerin von 1.225 spez. Gew. A. Vogel (*N. Repert.* **16**, 557; *J. B.* **1867**, 191).

Schmeckt scharf, bitterlich kühlend. — Der geschmolzene Salpeter bläut Lackmus sehr schwach. Stas (*Atomgew. u. Proport.* 253). — Zersetzt sich bei 410° noch nicht und wirkt bei dieser Temperatur auf KCl und $KClO_4$ nicht ein. Scobai (*Z. physik. Ch.* **44**, 319).

KNO_3 entwickelt in der Glühhitze anfangs Sauerstoff, dann ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, wobei es sich in Kaliumnitrit, dann in Kaliumoxyd und Kaliumperoxyd verwandelt. Irdene und Glasgefäße werden durch Bildung von Kaliumsilikat zerfressen, die meisten Metallgefäße oxydiert, Silber und Gold widerstehen besser als Platin. Auch nach längerem Glühen enthält der Rückstand noch Kaliumnitrat, vielleicht wegen Bildung eines (durch Wasser zersetzbaren) salpetrig-salpeters. Doppelsalzes. J. Lang (*Pogg.* **118**, 282). Durch Druck scheint die Zersetzung in der Glühhitze verhindert zu werden; gepulverter Salpeter im kupfernen verschraubten Zylinder bis 15 Minuten der Glühhitze ausgesetzt, war geschmolzen, aber nicht weiter zersetzt. Karsten (*Philos. der Chemie*, Berlin **1843**, 277). — Gepulverter Salpeter absorbiert in der Kälte die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure reichlich und verwandelt sich in eine zuerst schmierige, dann erhärtende Masse, welche beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren salpetrige Dämpfe entwickelt. H. Rose (*Pogg.* **38**, 122). Er bildet bei Abwesenheit von Wasser mit flüssigem Schwefeldioxyd salpetrig-schwefels. Kalium. Schultz-Sellack (*Ber.* **4**, 113). — Beim Glühen von 4 bis 6 T. Quarzpulver, F. Reich (*J. prakt. Chem.* **83**, 262), besser mit Kieselguhr, H. Rose (*Pogg.* **116**, 635) erleidet er einen Gewichtsverlust, welcher dem Gewicht der wasserfreien Salpetersäure entspricht. S. auch Gräger (*Polyt. Notizbl.* **18**, 1). — Zinkstaub reduziert die konz. Lösung in geringer Menge unter Bildung von Kaliumnitrit und -hydroxyd. Auch bei 60° oder Siedetemperatur wird nur wenig Nitrit aber viel Stickstoff, auch Ammoniak, gebildet. Ueber Darstellung von Kaliumnitrit mittels ammoniakalischer Nitratlösung und Zinkstaub vgl. S. 29 Stahlschmidt (*Pogg.* **128**, 466; *J. B.* **1866**, 153). S. die übrigen Zersetzungen Bd. I, salpetersaure Salze; die durch Kaliumamalgam nach de Wilde (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 403) ferner S. 28, durch Zinnchlorür (Bildung von NH_3 und NH_2OH), Dumreicher (*Ber. Wiener Akad.* **82**, [2] 579). — Das Kupferzinkpaar wirkt zuerst sehr energisch (Bildung von Nitrit), dann schwächer, zuletzt wieder stärker (Zerstörung des Nitrits); dabei entsteht, besonders KOH und NH_3. Gladstone u. Tribe (*Ber.* **7**, (1874) 1036; **11**, (1878) 400, 717).

			THOMSON.	WOLLASTON.	LONGCHAMP.
K_2O	94.3	46.59	45.66	46.67	46.70
N_2O_5	108.1	53.41	54.34	53.33	53.30
KNO_3	202.4	100.00	100.00	100.00	100.00

100 T. Kaliumchlorid erzeugen 135.6423 T. Kaliumnitrat. STAS.

b) *Einfachsaures. — Kaliumdinitrat.* $KNO_3.HNO_3$. — Von 22—28° stabil. Man läßt die übersättigte Lösung von c) längere Zeit bei 23° stehen oder erzeugt durch starkes Abkühlen ein Kristallkonglomerat, welches man dann möglichst rasch auf 23° erwärmt und bei letzterer Temperatur längere Zeit stehen läßt. Stark hygroskopisch, wird schon durch wenig Wasser schnell zersetzt und verwittert an der Luft. Blättchen. Die Löslichkeitskurve dieses Salzes ist von der des zweifachsauren verschieden. Verwandelt sich bei 28—29° in neutrales Salz und saure Lösung. GROSCHUFF (*Ber.* 37, (1904) 1489).

		GROSCHUFF.
$KNO_3.HNO_3$	ber. KNO_3 61.62	gef. 60.70.

c) *Zweifachsaures — Kaliumtrinitrat.* — $KNO_3.2HNO_3$. — Man löst KNO_3 in Salpetersäuremonohydrat. Eine solche Lösung raucht, wenn sie gesättigt ist, selbst bei 50° kaum an der Luft. Beim Abkühlen bleibt sie bis —10° flüssig und erstarrt dann, wobei die Temperatur auf —3° steigt. Glänzende, kleine Blättchen vom Schmelzpunkt —3°, leicht unterschmelzbar. DITTE (*Compt. rend.* 89, 578). Gibt an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure ab. WELLS u. METZGER (*Americ. Chem. J.* 26, 273). Nach GROSCHUFF schmilzt das durch Abkühlen einer Lösung von 101.6 g KNO_3 in 126.1 g Salpetersäure dargestellte Salz bei 22°. Bildet mit neutralem Kaliumnitrat eine eutektische Mischung von 49.4 % KNO_3 und 50.6 % HNO_3 mit dem Schmp. 21°, mit dem einfachsauren eine solche vom Schmp. 22°. Bis 22° stabil. GROSCHUFF.

Kalium und Schwefel.

Das Kalium vereinigt sich mit Schwefel bei gelindem Erhitzen unter lebhafter Feuererscheinung. H. DAVY. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Hierbei nehmen 2 At. Kalium wenigstens 1 und höchstens 5 At. Schwefel auf. BERZELIUS. Alle schwefelhaltigen anorganischen und organischen Verbindungen, von ersteren namentlich auch Schwerspat, Bleivitriol und andere schwefels. Salze, von letzteren unter anderen Haare, Epidermis, zur Trocknis abgedampfter Speichel und Albumin, erzeugen Kaliumsulfid, durch Nitroprussidnatrium nachweisbar, wenn sie mit Stücken Kalium geschichtet und im Glasröhrchen bis zum Erglühen erhitzt werden. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* 8, 51 u. 52; *J. B.* 1869, 844).

A. *Einfach-Schwefelkalium. Kaliummonosulfid.* — K_2S. — a) *Wasserfreies.* — 1. Zu der Lösung von metallischem Kalium in flüssigem Ammoniak wird Schwefel gesetzt, derart, daß das Kalium im Ueberschuß ist. Der Schwefel geht unter Bildung von K_2S in Lösung. HUGOT (*Compt. rend.* 129, 388). — 2. Durch Entwässern des Hydrates mit $2H_2O$ im Wasserstoffstrom. SABATIER, (*Ann. Chim. Phys.* [5], 22, (1881), 25). — 3. Man leitet über glühendes Kaliumsulfat Wasserstoff. BERZELIUS. Das Glas- oder Porzellanrohr wird dabei durch Bildung von Kaliumsilikat angegriffen, deswegen entwickelt sich auch viel Schwefelwasserstoff. BERZELIUS. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 386). Auch Kohlenoxyd reduziert neutrales und saures Kaliumsulfat bei Glühhitze, im letzteren Falle entweichen Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. STAMMER (*Pogg.* 82, 135; *J. B.* 1851, 307). S. dagegen LEVOL (*J. Pharm.* [3] 22, 289; *J. B.* 1852, 325). — 4. Man glüht Kaliumsulfat heftig mit etwas mehr als 4 At. Kohle oder in einem Kohletiegel. BERTHIER. Durch Zusatz von 30 % Kochsalz bei der Schmelze wird einerseits das Mauerwerk des Ofens geschont, andererseits die Haltbarkeit des Produkts erhöht. GOSSAGE (*D. R.-P.* 47607). WELTON (*C.-B.* 1878, 288). Nimmt

bei der Darstellung durch Erhitzen aus den Gefäßen sehr leicht Silikat und Aluminium auf. SABATIER. — Vorteilhaft wird die Reduktion nicht direkt in Oefen vorgenommen, sondern in eisernen Schiffchen bei einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Sulfides nicht übersteigt. PEITZSCH (*D. R.-P.* 80929). — Nach älteren Angaben bleibt bei schwächerem Glühen etwa 1/5 Kali unzersetzt, es bildet sich ein Gemenge von Kali mit Kaliumpolysulfid. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **30**, 24). Wendet man keine überschüssige Kohle an, so wird Kaliumpolysulfid mit Kaliumkarbonat gemengt erhalten. WITTSTOCK (*Pogg.* **55**, 536). Auch bei Anwendung von 5 At. Kohle auf 1 Mol. Kaliumsulfat und möglichst hoher Temperatur wird ein rotbraunes, bei Anwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel ein gelbes Produkt erhalten, welches Kaliumpolysulfid enthält. Es gelingt nicht, ein Gemenge von Kaliumpolysulfid und Kaliumkarbonat durch starkes Glühen mit oder ohne Kohle zu Kaliummonosulfid zu zersetzen. A. BAUER (*Ber. Wien. Akad.* **30**, 285; *J. prakt. Chem.* **75**, 246; *J. B.* **1858**, 116). — 5. Man setzt Baryumsulfid oder auch andere Sulfide in Lösung mit Kaliumsulfat um. VINCENT (*Ber.* **10**, 898; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 545). — 6. Entsteht neben Chlorschwefel, wenn man zu geschmolzenem Kaliumchlorid geschmolzenen Schwefel zufließen läßt. BEMELMANS (*D. R.-P.* 49628). — 7. Bei gelindem Erhitzen von Schwefel mit überschüssigem Kaliumhydroxyd bildet sich nach BERZELIUS unter Aufkochen Kaliummonosulfid mit Kaliumthiosulfat gemengt. — Nach (3) hellzinnoberrot, von kristallinischem Bruch; wird beim Erhitzen dunkler, schmilzt vor dem Glühen zu einer schwarzen undurchsichtigen Flüssigkeit. BERZELIUS. Nach (4) schön fleischrot, durchscheinend, warzenförmig kristallinisch. Wenn absolut rein ungefärbt oder fast ungefärbt. (BERTHIER, SABATIER.) Schmilzt unverändert. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 753). In der Glühhitze verdampfbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, 233). — Das Kaliummonosulfid verbrennt beim Glühen an der Luft nur sehr langsam, weil es sich mit einer Rinde von Kaliumsulfat überzieht. BERZELIUS. BERTHIER. Im Dampfe des Phosphortrichlorids erhitzt, verglimmt es zu Kaliumchlorid, während Phosphortrisulfid gebildet wird; Phosphorpentachlorid zersetzt beim Erwärmen unter Erglühen und Bildung von Kaliumchlorid, wobei Phosphorsulfochlorid und Phosphorsulfid übergehen. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 19). — Verbindet sich mit elektronegativen Schwefelmetallen. — Thermochemische Daten vgl. S. 44. —

b) Mit 2 Mol. H_2O. — Durch Verwittern des Pentahydrats oder Erwärmen desselben auf 150° SCHÖNE, SABATIER. Lösungswärme 1,9 Kal. SABATIER.

		SABATIER.	BLOXAM.
2K	53.4	53.1	53.20
S	21.9	21.9	21.52
$2H_2O$	24.7	25.0	25.28
$K_2S,2H_2O$	100.0	100.0	100.00

c) Mit 5 Mol. H_2O. — Sättigt man Kaliumhydroxyd zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff und vermischt bei abgehaltener Luft mit der anderen Hälfte des Kaliumhydroxyds, so wird eine farblose, alkalisch und bitter schmeckende, stark alkalisch reagierende und ätzende Flüssigkeit erhalten, welche die Reaktionen der Alkalimonosulfide zeigt. Aus ihrer konz. Lösung scheidet absoluter Alkohol das wasserhaltige Kaliumsulfid als Oel ab, welches sich in einem Ueberschuß von Alkohol wieder löst. BERZELIUS (*Pogg.* **6**, 438). Auch beim Abdampfen bleibt ein Syrup. Verdunstet man aber die konz. Lösung im Vakuum bei niederer Temperatur, so werden zerfließliche vierseitige Prismen von fünffach-gewässertem Kaliumsulfid erhalten, welche durch verschiedene Flächen abgestumpft und zuweilen tafelartig ausgedehnt sind. Sie verwittern im Vakuum, wobei 3 Mol. Wasser fortgehen, verlieren ebensoviel bei 150° und im Wasserstoffstrome bei Rotglut 43.5 %, also die Gesamtmenge des Wassers (Rechn. 44.94), wohl zum Teil deshalb, weil die Kieselsäure des Glases das Wasser austreibt. SCHÖNE (*Dissertation über Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen*, Berlin

1867, 18; *Pogg.* **131**, 380; *J. B.* **1867**, 187). Schmp. 60°, Bloxam. Thermochemische Daten vgl. S. 44.

			Schöne.	Bloxam.
K_2S	110.3	55.06	55.21	54.38
$5H_2O$	90	44.94	44.79	45.62
$K_2S,5H_2O$	200.3	100.00	100.00	100.00

d) Mit 12 Mol. H_2O. — Entstand einmal statt c) Kleine weiße, glasartige Tafeln. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 753).

		Bloxam.
2K	23.92	23.34
S	9.82	9.85
$12H_2O$	66.26	66.81
$K_2S,12H_2O$	100.00	100.00

e) *Wäßrige Lösung.* — Das auf trockenem Wege dargestellte Kaliumsulfid zerfließt an der Luft. Nach (4) erhalten, löst es sich in Wasser unter bedeutender Erhitzung, so daß etwa noch beigemengte Kohle beim Befeuchten der Masse erglimmt. Die bei Luftabschluß dargestellte Lösung zeigt die Eigenschaften der nach c) bereiteten. — Das wasserhaltige Kaliummonosulfid (nach c dargestellt) entwickelt, auch wenn es daneben Kaliumhydroxyd enthält, beim Kochen langsam und stetig Schwefelwasserstoff, Schöne, was von Bloxam bestritten wird. Auch im Vakuum oder durch Wasserstoff läßt sich der Schwefelwasserstoff austreiben. Béchamp (*Compt. rend.* **67**, (1868) 825). Die Lösung enthält demnach, wie auch das Verhalten gegen Nitroprussidnatrium, Béchamp, zeigt und wie aus der bei Absorption von Schwefelwasserstoff durch Kalilauge eintretenden Wärmeentwicklung gefolgert werden kann, J. Thomsen (*Pogg.* **140**, 522), (vgl. auch S. 45), das Kaliumsulfid zu Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd zersetzt, um so vollständiger, je verdünnter sie ist. Vgl. Kolbe (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 414); J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 247); H. Rose (*Pogg.* **55**, 536); Bauer (*Ber. Wien. Akad.* **30**, 285; *J. B.* **1858**, 116). Sie wird durch Behandeln mit gefälltem Kupfer, welches etwa vorhandenes Thiosulfat zerstört, wasserhell und hinterläßt dann beim Eintrocknen im Wasserstoffstrome farbloses Kaliummonosulfid. Priwoznik (*Ann.* **164**, 29). — Ueber die Einwirkung auf Mineralien s. Terreil (*Compt. rend.* **69**, 1360; *C.-B.* **1870**, 67). — Permanganat oxydiert schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, indem Schwefel, Schwefelsäure und wahrscheinlich Trithionsäure gebildet wird, während in der Hitze fast nur Sulfat entsteht. Hönig und Zatzek (*Ber. Wiener Akad.* [2] **88**, 532). — Elektrisches Leitungsvermögen von Lösungen von Kaliumsulfid in Natriummonosulfid und Borsäure, Bock (*Wiedem. Ann.* [2] **30**, 631). —

B. $K_4S_5,10H_2O$. — Durch Extraktion höherer Polysulfide mit Schwefelkohlenstoff. Senfgelb, leicht und vollständig in Wasser löslich. Bloxam.

C. *Zweifach Schwefelkalium. Kaliumdisulfid.* — K_2S_2. — Bildet sich 1. nach Berzelius, wenn man eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid der Luft aussetzt, bis sie sich an der Oberfläche von entstehendem Kaliumthiosulfat zu trüben anfängt und hierauf im Vakuum zur Trocknis abdampft, wobei eine pomeranzengelbe, leicht schmelzbare Masse hinterbleibt. — 2. Nach Geiger (*N. Tr.* **3**, 1, 453) beim Glühen von 2 Mol. Kaliumbisulfat mit 7 oder mehr At. Kohle als gelbrote kristallische zerfließliche Masse. Auch beim Glühen von 4 Mol. Kaliumkarbonat mit weniger als 7 At. Schwefel nach Berzelius, s. S. 45, *Schwefelleber*. — Die wäßrige Lösung ist gelb und geht an der Luft ohne Absatz von Schwefel in Kaliumthiosulfat über. Berzelius.

D. *Dreifach-Schwefelkalium. Kaliumtrisulfid.* K_2S_3. — 1. Man läßt auf die Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak überschüssigen Schwefel einwirken, welcher sich darin auflöst. Die Lösung ist rot und wird selbst bei —79° nicht fest. Die Trennung des Sulfides vom Schwefel gelingt schwierig, da beide in flüssigem Ammoniak löslich sind. Hugot (*Compt. rend.* **129**, 388. — 2. Man leitet über schwach glühendes Kaliumkarbonat

so lange Schwefelkohlenstoffdampf, bis das entweichende Gas wieder vollständig kondensierbar ist. Ein Gemenge von K_2S_3 und Kohle hinterbleibt. BERZELIUS. 100 T. Kaliumkarbonat liefern 136.45 T. dieses Gemenges (Rechn. 134.87), und zwar bildet sich anfangs Kaliumsulfokarbonat als leichtflüssige, dünne, klare rote Masse ($2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2$), welche sich dann zu einem schwarzen, strengflüssigen Gemisch obiger Substanzen zersetzt: $2K_2CS_3 = 2K_2S_3 + 2C$. SCHÖNE. — 4. Man erhitzt ein Gemenge von 4 Mol. K_2CO_3 mit 5 Mol. Schwefel allmählich bis zum Glühen und bis die Masse nach dem durch Entweichen des Kohlendioxyd veranlaßten Aufschäumen ruhig fließt, wobei ein Gemenge von 1 Mol. Kaliumsulfat und 3 Mol. Kaliumtrisulfid gebildet wird: $4K_2CO_3 + 10\,S = K_2SO_4 + 3K_2S_3 + 4CO_2$ BERZELIUS. Vgl. S. 45, Schwefelleber. — 3. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über glühendes Kaliumsulfat. Vgl. Vierfach-Schwefelkalium. — Im festen Zustande gelbbraun, geschmolzen schwarz. BERZELIUS. Heller braun als E, deutlich kristallinisch, in den Rissen zeigen sich kleine Prismen. Gegen 900° bei starker Rotglut beständig, SCHÖNE; gibt beim Weißglühen Schwefel ab; greift dabei die Gefäße an. BERZELIUS. — Die braungelbe, wäßrige Lösung entfärbt sich an der Luft unter Bildung von Kaliumthiosulfat und Fällung von 1 At. Schwefel. Vgl. S. 43 Allgemeines.

E. *Vierfach-Schwefelkalium. Kaliumtetrasulfid.* — a) *Wasserfreies.* K_2S_4. — 1. Man zersetzt glühendes Kaliumsulfat durch den Dampf von Schwefelkohlenstoff. BERZELIUS. SCHÖNE erhielt bei Rotglut aus 100 T. Kaliumsulfat durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff, so lange noch Kohlendioxyd entsteht, 109.48 T. Kaliumsulfid, welches also auf 4 At. Kalium 7 At. Schwefel hielt (Rechn. 109.3), wohl ein Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen. — 2. Man bereitet durch Erhitzen von 1 T. Kaliumkarbonat mit 2 T. Schwefel ein Gemisch von Kaliumsulfat mit Kaliumpentasulfid, verjagt den freien Schwefel und leitet durch die geschmolzene Masse Schwefelwasserstoff, solange derselbe Wasser und Schwefel absetzt. BERZELIUS. — 3. Aus Kaliumkarbonat und überschüssigem Schwefel wird bei etwa 800° im Kohlendioxydstrom ein Gemenge von Kaliumsulfat mit Kaliumtetrasulfid erhalten. SCHÖNE. (Vgl. S. 45, Schwefelleber.) Leitet man über glühendes Kaliumsulfat Schwefelwasserstoff, solange sich Wasser bildet, wobei der Schwefelwasserstoff Schwefel abscheidet, so erhält man eine schmelzbare, in der Kälte rote und durchsichtige Verbindung, welche 40.45 T. Kalium auf 59.55 T. Schwefel enthält, also 4 At. K auf 7 S (Rechn. 41.1 K, 58.9 S). BERZELIUS. 100 T. Kaliumsulfat liefern bei kurzem Ueberleiten eines mäßig starken Stromes von Schwefelwasserstoff unterhalb der Rotglühhitze 111.92 T. Kaliumsulfid (Rechn. für K_4S_7 109.17), bei Rotglut und starkem Strome weniger, bis zu 99.74 T. (Rechn. für K_2S_3 100.0). Hierbei spaltet sich der Schwefelwasserstoff in seine Elemente und das infolge davon im Schwefeldampf befindliche Kaliumtrisulfid hält eine von der Temperatur und Stärke des Stroms abhängige Menge Schwefel länger zurück, als es in einer schwefelfreien Atmosphäre der Fall sein würde. SCHÖNE. — Gelbbraun, BERZELIUS; schön rotbraune homogene kristallinische Masse; bis gegen 800° bei dunkler Rotglut beständig, gibt bei höherer Temperatur Schwefel ab und wird zu Kaliumtrisulfid. SCHÖNE. Leitet man durch ein Gemenge von Kaliumtetrasulfid und überschüssigem Schwefel in der Glühhitze Schwefelwasserstoff, so lange noch Schwefel fortgeführt wird, so wird eine Verbindung von 4 At. Kalium auf 9 At. Schwefel, das *Fünftehalb-Schwefelkalium* von BERZELIUS erhalten, deren Zusammensetzung offenbar von der Temperatur abhängt. Vgl. S. 45, Schwefelleber.

b) Mit $^1/_2$ Mol. H_2O. — Durch Verwittern von c) im Vakuum über Schwefelsäure. Lebhaft gelb. Lösungswärme — 1.12 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 59).

		SABATIER.
2K	36.2	35.9
S (als H_2S)	14.8	14.0
S_3 übersch.	44.6	44.7
$^1/_2H_2O$	4.4	—
$K_2S_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	100.0	

c) Mit 3 Mol. H_2O. — Kocht man Kaliummonosulfid mit der berechneten

Menge Schwefel und mit Wasser, so kristallisieren aus der im Vakuum zum Sirup eingeengten Lösung dünne orangerote Blättchen, sehr hygroskopisch, leicht in Wasser und weniger in Alkohol löslich. — Schmilzt beim Erhitzen im Glasrohr, gibt Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel ab. Der geschmolzene Rückstand ist in der Hitze dunkelbraun, nach dem Erkalten heller. SCHÖNE. —

d) Mit 8 Mol. H_2O. — Wird durch Alkohol von 80 Vol. % aus der konz. wäßrigen Lösung des Kaliumtetra- und pentasulfides als bräunlichrotes Oel gefällt. Absoluter Alkohol entzieht Wasser und bildet Kristalle, vielleicht von c). SCHÖNE.

	c.		SCHÖNE.		d.		SCHÖNE. α.	SCHÖNE. β.
2K	78.3	32.27	32.5	2K	78.3	22.33	22.60	22.65
4S	128.3	52.88	51.8	4S	128.3	36.59	35.85	36.65
$2H_2O$	36	14.85		$8H_2O$	144	41.08		
$K_2S_4.2H_2O$	242.6	100.00		$K_2S_4.8H_2O$	350.6	100.00		

α aus Tetra-, β aus Pentasulfid.

Allgemeines und thermochemische Daten vgl. S. 43 u. 44.

F. *Fünffach-Schwefelkalium. Kaliumpentasulfid.* — K_2S_5. — a) *Wasserfreies.* — 1. Man erhitzt Kalium oder eine der Verbindungen A bis E mit überschüssigem Schwefel bis zum Verdampfen desselben. BERZELIUS. Die Temperatur darf höchstens bis auf 600° steigen. SCHÖNE. — 2. Man erhitzt Kaliumkarbonat in trockenem Schwefelwasserstoffgase zum Schmelzen und solange noch Einwirkung stattfindet, fügt 4 At. Schwefel hinzu, erhitzt wieder im Schwefelwasserstoff, wobei der Schwefel aus dem anfangs gebildeten Kaliumhydrosulfid Schwefelwasserstoff austreibt und der überschüssige Schwefel auf dem erzeugten Kaliumpentasulfid in Oeltropfen schwimmt. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 20; *C.-B.* **1871**, 682). — 3. Beim Erhitzen von 4 Mol. Kaliumkarbonat mit mindestens 16 At. Schwefel, oder von Kaliumhydroxyd mit überschüssigem Schwefel wird, falls man nicht über die Zersetzungstemperatur des Kaliumpentasulfides hinaus erhitzt, ein Gemenge dieser Verbindung mit Kaliumsulfat oder -thiosulfat erhalten. (s. S. 45, Schwefelleber.) — Dunkelgelbbraune, nach (2) amorphe durchscheinende rote Masse. Schmelzbar und höchstens bis 600° beständig; bei höherer Temperatur entweicht Schwefel. Reagiert alkalisch, riecht nach Schwefelwasserstoff, schmeckt bitter und alkalisch. — Gibt in der Glühhitze an Silber (und viele andere Metalle, BERZELIUS) den überschüssigen Schwefel ab, sodaß Wasser aus der Masse Kaliummonosulfid auszieht und Silbersulfid zurückläßt. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 25). Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kaliumsulfat und Schwefeldioxyd; bei der langsamen Oxydation in schlecht verschlossenen Gefäßen entsteht ein Gemenge von Kaliumthiosulfat und Schwefel. — Wird beim Schmelzen im Wasserdampfe unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Kaliumsulfat oxydiert. DRECHSEL.

b) *Wasserhaltiges* K_2S_5 *und Lösung.* — Das Kaliumpentasulfid (2) zieht an der Luft rasch Wasser an, wird oberflächlich klebrig und dunkelrot, gesteht rasch wieder zu einer gelben, strahlig kristallinischen Masse und zerfließt dann. DRECHSEL. Es löst sich sehr leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser, nach H. ROSE (*Pogg.* 55, 533) unter Kälteerzeugung. — Eine wäßrige Lösung wird auch nach folgenden Methoden erhalten: 1. Man digeriert die wäßrige Lösung von Kaliummono- bis -tetrasulfid oder die von Kaliumhydrosulfid bis zur Sättigung mit Schwefel, wobei Kaliumhydrosulfid Schwefelwasserstoff entwickelt. BERZELIUS. Auch in der Kälte löst sich überschüssiger Schwefel in Kaliummonosulfid zu Kaliumpentasulfid: nach 8 Tagen enthält die

Lösung auf 2 At. Kalium 4.6, nach 3 Wochen 4.8 At. Schwefel; nach kurzem Kochen mit überschüssigem Schwefel enthalten Lösungen von Kaliummonosulfid oder Kaliumhydrosulfid auf 100 T. Kalium 196.7, nach 3/4-stündigem 183.3 T. Schwefel (Rechn. für K_2S_4 164.1, für K_2S_5 205.1 T. S), aber vielleicht schon Kaliumthiosulfat. SCHÖNE. — 2. Man kocht Kalilauge mit Schwefel, wobei zugleich Kaliumthiosulfat entsteht: $6KOH + 12S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_5 + 3H_2O$. Kaliumkarbonat wirkt bei längerem Kochen wie Kaliumhydroxyd. H. ROSE (*Pogg.* **17**, 327). — 3. Bildet sich auch beim Kochen von alkoholischem Kaliumhydrosulfid mit Wasserstoffpentasulfid, wobei sich ein gelber kristallinischer, in Wasser löslicher Körper ausscheidet: $2KSH + H_2S_5 = K_2S_5 + 2H_2S$. DRECHSEL. — Die Lösung ist gelbbraun, die nach (1) bereitete dunkelrot, mit einem Stich ins Braune, bei Siedhitze fast undurchsichtig, schwach alkalisch und wirkt auf die Haut nicht ätzend. DRECHSEL. Sie zeigt die Band I (Schwefelmetalle) angegebenen Zersetzungen, auch Kohlendioxyd fällt den Schwefel und zwar in grobkörnigen, rhombischen Oktaedern. Bei anhaltendem Kochen bildet sich ohne Abscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff und Kaliumthiosulfat. FORDOS u. GÉLIS, SCHÖNE, DRECHSEL. Schwefelkohlenstoff nimmt beim Schütteln Schwefel auf und löst sich teilweise, auch Antimonpentasulfid löst sich in der Lösung des Kaliumpentasulfides unter Abscheidung von Schwefel. DRECHSEL. — Sie löst in der Hitze auch bei Luftabschluß noch mehr Schwefel, der sich beim Erkalten wieder abscheidet. BERZELIUS. SCHÖNE. — Alkohol löst das Kaliumpentasulfid mit gelbbrauner Farbe, wobei etwa vorhandenes Kaliumsulfat oder -thiosulfat zurückbleiben. Aus der konz. wäßrigen Lösung fällt Alkohol von 90 Vol. % Kaliumtetrasulfid mit $8H_2O$ als rotes Oel, indem der Alkohol Schwefel und Kaliumpolysulfid aufnimmt. SCHÖNE.

Allgemeines über Polysulfide. — Die Löslichkeit von Schwefelblumen in einer Lösung von K_2S wird durch die Konzentration der letzteren nicht beeinflußt, wohl aber durch die Temperatur nach der Gleichung $S_t = S_0 (1 + 0.000956\,t + 0.00000193\,t^2)$. (S = gelöster Schwefel.) SPRING und DEMARTEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 312 (1889). — Polysulfide geben beim Erhitzen bei Rotglut im Kohlendioxydstrom Schwefel und ein Gemenge von Kohlenoxyd, Oxysulfid und Schwefeldioxyd. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298). — Jod macht aus Lösungen der Polysulfide zunächst Schwefel frei, welcher sich sodann wieder auflöst, bis die Sättigungsstufe K_2S_4 erreicht ist. SPRING und DEMARTEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 312 (1889). — Kaliumsulfit reagiert mit allen Polysulfiden mit gleichmäßiger Energie unter Bildung von Thiosulfat und Monosulfid. — Alle Polysulfide dialysieren gleichmäßig und vollständig, sind daher nicht als Kolloide zu betrachten. Alle geben mit Aethylbromid und -jodid nur Aethylbisulfid. SPRING u. DEMARTEAU. — Diese von SPRING u. DEMARTEAU angegebenen Reaktionen lassen darauf schließen, daß in den Polysulfiden *ein* Schwefelatom fester gebunden ist, als die anderen, also eine Sonderstellung einnimmt. S. a. unter Natriumpolysulfiden.

G. *Kaliumhydrosulfid* oder *Kaliumsulfhydrat.* — a) *Wasserfreies.* KSH. — 1. Eine Menge Kalium, welche mit Wasser 1 Vol. Wasserstoff entwickelt, nimmt, wenn sie im Schwefelwasserstoff erhitzt wird, unter Feuererscheinung aus 2 Vol. Schwefelwasserstoff sämtlichen Schwefel und die Hälfte des Wasserstoffs auf ($K + H_2S = KSH + H$) und bildet eine graugelbe oder braune Masse, welche mit Säuren doppelt soviel Vol. Schwefelwasserstoff entwickelt, als das darin enthaltene Kalium aus Wasser Wasserstoff entwickeln würde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **1**, 185; *Ann. Chim.* **95**, 164; *Ann. Chim. Phys.* **14**, 363). — 2. Man leitet über dunkelrotglühendes Kaliumkarbonat so lange Schwefelwasserstoff, als sich noch

Kohlendioxyd entwickeln. — Weiße, bei nicht völlig abgehaltener Luft gelbliche Kristallmasse, in geschmolzenem Zustande schwarz. BERZELIUS. — 3. Die wasserhaltige Verbindung (s. unter b) verliert beim Erhitzen auf 200° ihr Kristallwasser und hinterläßt einen bei dunkler Rotglut, SCHÖNE, bei 455°, BLOXAM, zur beweglichen gelblichen, Flüssigkeit schmelzenden Rückstand, der sich bei fortgesetztem Erhitzen dunkelrot färbt und beim Erkalten zu einem fleischroten Kristallkuchen erstarrt. SCHÖNE.

		SABATIER.
K	54.2	53.4
S	44.4	43.9
H	1.4	—
KSH	100.0	

SABATIER (*Ann. chim. phys.* [5] 22, (1881) 45).

b) *Mit* $^1/_4$ ($^1/_2$?) *Mol.* H_2O. — 4KSH,H_2O. — Wird durch mehrtägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff mit diesem gesättigte konz. Kalilauge im Vakuum neben Calciumchlorid und Kalistücken verdunstet, so erscheinen farblose, durchsichtige rhomboedrische Kristalle mit sehr glänzenden Flächen. Sie sind sehr zerfließlich, von alkalischer Reaktion, aber sehr wenig ätzend. Bis 170° oder im Vakuum unveränderlich, verlieren sie bei 170 bis 200° ihr Kristallwasser mit etwas Schwefelwasserstoff und hinterlassen a. SCHÖNE. — Dieser hatte das Hydrat für 2KSH,H_2O angesehen, welches erfordern würde: 48.21 K; 1.23 H; 39.47 S; 11.09 H_2O. SABATIER. Auch BLOXAM (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 753) nimmt $^1/_2$ Mol. H_2O an.

			SCHÖNE.	SABATIER.	BLOXAM.
4K	156.6	51.04	49.9	51.07	49.78
4H	4	1.30	—	—	—
4S	128.2	41.79	39.5	40.2	39.29
H_2O	18	5.87	11.3	—	—
4KSH,H_2O	306.8	100.00			

c) *Wäßrige Lösung von KSH.* — Das wasserfreie Kaliumhydrosulfid zerfließt schnell an der Luft und bildet mit Wasser ohne Aufbrausen eine farblose Lösung, übereinstimmend mit derjenigen, welche durch Sättigen von luftfreier Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Durch Verdampfen dieser Lösung im Wasserstoffstrome und Erkalten erhielt BERZELIUS Kristalle, nach SCHÖNE wahrscheinlich von Kaliummonosulfid mit 5H_2O. — Die wäßrige Lösung riecht schwach nach Schwefelwasserstoff und verliert dieses Gas nach GERNEZ (*Compt. rend.* **64**, 606; *J. B.* **1867**, 86) beim Durchleiten von Stickstoff, Wasserstoff oder Luft. Sie schmeckt stark alkalisch und bitter. Bei der Elektrolyse werden am positiven Pol Schwefel und Schwefelwasserstoff abgeschieden, am negativen Pol entweicht Wasserstoff. BUNGE (*Ber.* **3**, 911). Die Lösung zersetzt sich beim Kochen, THÉNARD; sie entwickelt schon bei 70° Schwefelwasserstoff, DRECHSEL; nach 1 $^1/_2$-stündigem Kochen sind auf 2 Mol. Kaliumhydroxyd noch 1.16 Mol. Schwefelwasserstoff vorhanden; anhaltendes Kochen scheint völlige Entfernung des Schwefelwasserstoffs zu bewirken. SCHÖNE. Verliert beim Kochen nur wenig H_2S, BLOXAM. Sie färbt sich an der Luft gelb (alkoholisches Kaliumhydrosulfid bleibt bei Oxydation an der Luft farblos, DRECHSEL) erzeugt Kaliumpentasulfid und Kaliumhydroxyd und entfärbt sich dann durch Bildung von Kaliumthiosulfat, doch treibt das Kohlendioxyd der Luft etwas Schwefelwasserstoff aus. — Schwefel treibt, besonders in der Wärme, Schwefelwasserstoff aus und löst sich zu Kaliumpentasulfid. S. dieses. Die Rückzersetzung des Kaliumpentasulfids durch Schwefelwasserstoff, s. Bd. I, Schwefelmetalle. — Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff; nur falls die Lösung der Luft ausgesetzt gewesen war, fällt auch Schwefel aus. Vgl. Bd. I.

Thermochemie der Kaliumsulfide: Neutralisationswärme:

KOH Lös. + H_2S Lös. = KSH Lös. + 7.7 Kal.

KOH Lös. + KSH Lös. = K_2S Lös. + 0.0 Kal.

Das neutrale Sulfid existiert also in verdünnter Lösung nicht. In konzentrierterer Lösung wächst jedoch der thermische Wert:

$K_2S + 401$	$+241$	$+121$	$+41$	$+31$	$+21$	$+16$	$+11$	$+9H_2O$.
0 Kal.	0.04	0.06	0.11	0.19	0.21	0.24	0.38	0.47 Kal.

Bildungswärme (K,S,H,Aq) 65.10 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1). $K_2 + H_2S_{gasf.} + S_{fest} = 2KSH + 128$ Kal. — $K_2S + H_2S_{gasf.} = 2KHS + 19$ bis 20.8 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] 22, 5). Lösungswärme 0.77 Kal. Daselbst ausführliche Tabellen für die *Verdünnungswärme*. — $K + S_{fest} = KS + 51.7$ Kal. (?) Beides bei 170°. SABATIER.

$K_{2 fest} + S_{fest} = K_2S_{fest} + 97.52$ Kal. $K_{2 fest} + S_{gasf.} = K_2S_{fest} + 100.22$ Kal.
$K_{fest} + H_{fest} + S_{fest} = KSH + 61.59$ Kal. $K_{fest} + H_{gasf.} + S_{gasf.} = KSH_{fest} + 64.29$ Kal.

Lösungswärme von K_2S 5.3 Kal. FAVRE u. SILBERMANN. 5.0 Kal. bei 18° in 500 T. H_2O, SABATIER. Daselbst ausführliche Tabellen für die *Verdünnungswärme*.

Lösungswärme von $K_2S + 2H_2O$ bei 16°: 1.90 Kal. Von $K_2S + 5H_2O$ bei 17° —2.60 Kal. Von $KSH + 0.5H_2O = 0.62$ Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 45).

K_2S_4: *Bildungswärme*: $K_2 + S_{4 fest} = K_2S_{4 Lös.} + 117.8$ Kal.; $K_2 + S_{4 fest} = K_2S_{4 wasserfrei} + 116.6$ Kal.; $K_2S + S_{3 fest} = K_2S_{4 Lös.} + 5.2$ Kal.; $K_2S_{wasserfrei} + S_3 = K_2S_{4 wasserfrei} + 12.40$ Kal.; $K_2S_4 + \frac{1}{2} H_2O = K_2S_4 . \frac{1}{2}H_2O_{(festes Wass.)} + 2.66$ Kal.; $K_2S_{4 wasserfrei} + 2H_2O = K_2S_4.2H_2O_{(festes H_2O)} + 5.76$ Kal.; $K_2S_4 . \frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{2}H_2O = K_2S_4.2H_2O + 3.10$ Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **90**, 1557; **91**, 51). — $K_2S_4.2H_2O$. *Lösungswärme* —3.74 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 58). —

Bei der Reaktion $COS + 2K_2O = K_2CO_3 + K_2S$ werden 48.040 Kal. frei. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, 571).

Kalischwefelleber, *Hepar sulphuris salinum s. alkalinum*. Sie wird durch gelindes Glühen von Schwefel mit Kaliumkarbonat in verschlossenen Gefäßen bereitet. — Die Vereinigung erfolgt schon beim Schmelzpunkte des Schwefels, überschüssiger Schwefel läßt sich abdestillieren oder lagert sich als aufschwimmende Schicht ab. Enthält das Kaliumhydroxyd Feuchtigkeit, so entwickelt sich neben Kohlendioxyd auch Schwefelwasserstoff. — Hat man Kaliumhydroxyd mit überschüssigem Schwefel, oder Kaliumkarbonat mit gleichviel Schwefel nicht über 250° erhitzt, so ist die Schwefelleber ein Gemenge von Kaliumpentasulfid mit Kaliumthiosulfat [s. auch KEMPER (*Arch. Pharm.* [3] **1**, 479)], welches letztere sich bei Anwendung von Kaliumhydroxyd als weißes Salz über dem Kaliumsulfid abscheidet. Hat man stärker erhitzt, so ist sie ein Gemenge von 1 Mol. Kaliumsulfat auf 3 Mol. Kaliumpolysulfid. Nimmt man auf 4 Mol. Kaliumkarbonat 10 At Schwefel (100 : 57.98), so enthält das Gemenge auf 1 Mol. Kaliumsulfat 3 Mol. Kaliumtrisulfid, bei weniger Schwefel und schwacher Hitze ist unzersetztes Kaliumkarbonat beigemengt, bei Weißglühhitze verwandelt sich das Kaliumtrisulfid durch Zersetzung einer größeren Menge Kaliumkarbonat in Kaliumdisulfid. Beträgt die Menge des Schwefels mehr als 10 At., so verwandelt dieser Ueberschuß das Kaliumtrisulfid in Kaliumtetra- oder -pentasulfid. Für letztere Verbindung sind auf 4 Mol. Kaliumkarbonat 16 At. Schwefel (100 : 92.76) erforderlich; mehr Schwefel verdampft ohne in Verbindung zu treten. BERZELIUS. MITSCHERLICH. 100 T. Kaliumkarbonat mit überschüssigem Schwefel im Kohlendioxydstrom erhitzt, liefern 1. beim Dunkelrotglühen des Tiegelbodens 142.9 bis 143.7 T. Schwefelleber, also Kaliumtetrasulfid (Rechn. für $K_2SO_4 + 3K_2S_4 = 143.5$), 2. bei heller Rotglut 126.7 bis 127 T., also Kaliumtrisulfid (Rechn. für $K_2SO_4 + 3K_2S_3 = 126.1$), Kaliumpentasulfid ist nur bis höchstens 600° beständig. Erhitzt man dagegen Schwefel mit überschüssigem Kaliumkarbonat, so veranlaßt die Gegenwart dieses Salzes, daß die höheren Schwefelverbindungen einen Teil ihres Schwefels bereits bei niedrigerer Temperatur abgeben; 100 T. Schwefel treiben bis 240° 37.36, bis 400° 44.8, bis zu 600° 49.3 und bei dunkler Rotglut, etwa bei 700 bis 800°, 54.0 T. Kohlendioxyd aus (Rechn. für K_2S_5 34.3, für K_2S_4 42.2, für K_2S_3 54.9 CO_2). SCHÖNE. — Geschmolzene Schwefelleber ist nicht homogen, sondern enthält an verschiedenen Stellen wechselnde Mengen von Kaliumsulfat und Schwefelmetall. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* **20**, 49).

H. *Hydroschwefligsaures Kalium*. (Wegen der Nomenklatur: BERNTHSEN (*Ber.* 38, (1905) 1048). — a) $K_2S_2O_4$. — 1. Man leitet trockenes, mit dem gleichen Volum Wasserstoff verdünntes Schwefeldioxyd bei gew. Tem-

peratur und gew. oder vermindertem Druck über Kaliumhydrid. Die Reaktion ist in 50—60 Stunden ohne Feuererscheinung und ohne Nebenreaktionen beendet. Weißes Salz, nach dem Umlösen aus wenig luftfreiem Wasser feine, durchsichtige Nadeln. MOISSAN, (*Compt. rend.* **135**, (1902) 647). 2. Durch Extrahieren von b mit siedendem Aceton, darauf mit siedendem Methylalkohol und darauffolgendes Trocknen im Vakuum bei 40—60°. Weißes Pulver von ausgezeichneter Haltbarkeit. M. BAZLEN (*Ber.* **38**, (1905) 1062).

b) *Mit* $3H_2O$. — Die konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes wird aus Kaliumbisulfit, SO_2 und Zinkstaub durch Behandeln des teilweise festen Reaktionsgemisches mit Kalkmilch und darauffolgendes Filtrieren dargestellt (*D. R.-P.* 119676, Bad. Anilin- u. Sodafabrik). Die durch Fällung mit Alkohol erhaltene, hochkonzentrierte Lösung (550 g $K_2S_2O_4$ im Liter) ergibt beim Schütteln mit eisgekühlten Alkohol schwefelgelbe Nadeln der Verbindung. Außerordentlich zersetzbar und nur kurze Zeit aufzubewahren. M. BAZLEN (*l. c.* S. 1058).

J. *Schwefligsaures Kalium.* — a) *Neutrales.* — α) *Wasserfrei.* — K_2SO_3. — Man löst 100 g Kaliumhydroxyd in 200 g Wasser, dessen gelösten Sauerstoff man durch einen Stickstoffstrom vertrieben hat, sättigt mit Schwefeldioxyd und fügt dann nochmals 100 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser gelöst hinzu. Man verdampft dann die Flüssigkeit ohne sie umzufüllen im Oelbade unter Anwendung eines guten Vakuums, wobei sich sehr feine Kristalle bilden, welche man durch einen Heißwassertrichter unter Luftabschluß filtriert. Hexagonale Prismen, im Sinne der Achse abgeplattet; negativ. An der Luft zerfließlich, in festem Zustande weniger oxydabel als in Lösung, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, 75). Lösungswärme in 60 T. Wasser bei 18° —1,75 Kal. BERNHARDI, HARTOG (*Compt. rend.* **109**, (1889) 177). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 136.30 Kal. BERTHELOT.

		HARTOG.
K_2O	59.54	59.50
SO_2	40.46	39.95
K_2SO_3	100.00	99.45

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Durch Fällen mit Aether erhielt DANSON, (*J. Chem. Soc.* **2**, 205; *Ann.* **72**, 228; *J. B.* **1849**, 248) einen kristallinischen Niederschlag mit 36.24 % SO_2 vielleicht $K_2SO_3.H_2O$ (Rechn. 36.34). — Lösungswärme bei 12° 0.55 Kal. BERTHELOT.

γ) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Man leitet Schwefeldioxyd durch eine verdünnte Lösung von Kaliumkarbonat, bis das Kohlendioxyd ausgetrieben ist und verdunstet neben Schwefelsäure. — Große schiefe rhombische Oktaeder von stark alkalischer Reaktion, bitter und etwas zerfließlich. Bläht sich beim Erhitzen auf; es bleibt ein Gemenge von Kaliumsulfat, Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd. MUSPRATT (*Ann.* **50**, 261). Wird an der Luft undurchsichtig und zu Kaliumsulfat. — Reagiert sauer. GEUTHER (*Ann.* **224**, (1884) 220). Die Hydrate werden unterhalb120° wasserfrei. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 219). BERTHELOT. — Gibt beim Glühen im Gegensatz zu Angaben MUSPRATT's kein Schwefeldioxyd ab, sondern zersetzt sich nach der Gleichung $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$. RÖHRIG. Gibt bei Rotglut mit Kohlendioxyd Sulfat, Polysulfid und etwas Karbonat. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298). — Mit den Halogenverbindungen des Schwefels entsteht Kaliumsulfat. SPRING u. LECRENIER (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 867). — Löst sich unter Abkühlung in 1 T. kaltem, in weniger heißem Wasser. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **24**, 254). Die heiß gesättigte Lösung

setzt beim Erkalten nichts ab; die kalt gesättigte trübt sich beim Erhitzen durch Ausscheidung eines Teils des Salzes, welches sich beim Abkühlen wieder löst. RAMMELSBERG (*Pogg.* **67**, 245). Lösungswärme 0.72 Kal. Neutralisationswärme SO_2 mit 2 KOH bei 13°: 15.92 Kal. BERTHELOT, Gefrierpunktserniedrigung für 1 g 0.285; Mol. Gefrierpunktserniedrigung 45.1 RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 510). Löst sich sehr wenig in Alkohol.

	Gepreßt		MUSPRATT.	RÖHRIG.
K_2O	94.3	48.51	48.51	47.91
SO_2	64.1	32.97	32.75	32.90
2 H_2O	36	18.52		19.19
$K_2SO_3.2H_2O$	194.4	100.00		100.00

THOMSON untersuchte ein Salz mit 54.5% K_2O, 43.5 SO_2, dieses, sowie BERNHARDI's (*N. Tr.* **9**, 2, 14) wasserfreies Salz waren wohl Kaliumsulfat (Rechn. 54.07 K_2O), dessen Form BERNHARDI's Kristalle zeigten.

b) *Saures.* $KHSO_3$. — Man übersättigt eine konz. Lösung von Kaliumkarbonat mit Schwefeldioxyd und vermischt mit absolutem Alkohol. — Weiße nadelförmige Kristallmasse, welche nach schwefliger Säure schmeckt, neutral reagiert und an der Luft langsam Schwefeldioxyd entwickelt. MUSPRATT. RAMMELSBERG (*Pogg.* **67**, 245). RÖHRIG. — Reagiert sauer, GEUTHER, (*Ann.* **224**, (1884) 220), und nicht neutral wie MUSPRATT angibt. — Beim Erhitzen im Röhrchen im Luftbad auf 100° verändert es sich nur wenig. Bei 190° wird es unter Entwicklung von Wasser und SO_2 gänzlich zersetzt, wird undurchsichtig und schmutzig gelblich, reagiert neutral, hinterläßt beim Lösen in Wasser Schwefel und gibt an das Wasser Thiosulfat und Sulfat Salz ab. Erhitzt man das Salz im Röhrchen gleich über freier Flamme, so besteht der Rückstand aus Sulfat und Polysulfid und reagiert alkalisch. GEUTHER. — Gefrierpunktserniedrigung von 1 g in 100 g Wasser 0.270; Mol. Gefrierpunktserniedrigung 32.5 RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 510). Neutralisationswärme von 1 Mol. KOH mit 1 Mol. SO_2 in Wasser bei 13° 16.60 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, 75. — Wärmetönung beim Zusammenwirken von 2 Mol. K_2SO_3 und 2 Mol. HCl, (Bildung von $KHSO_3$) —1.800 Kal., von 2 Mol. K_2SO_3 und 9 Mol. HCl infolge teilweiser Zersetzung des $KHSO_3$ —2.400 Kal. BERTHELOT. — Monoklin, von prismatischem Habitus durch Ausdehnung der in der Zone der Orthodiagonale liegenden Flächen. In dieser liegen 0P, $-{}^1/_5P\infty$, $-P\infty$, $\infty P\infty$, ${}^1/_3P\infty$; außerdem erscheint das Prisma ∞P und sehr untergeordnet die Hemipyramide 2P2, mit $-P\infty$ und ∞P eine Zone bildend. — $\infty P : \infty P$ (an den Enden der Klinod.) = *85°30′; $\infty P\infty : \infty P$ = 137°15′; $0P : \infty P$ = *93°30′; $-P\infty : \infty P$ = *133°10′; $-P\infty$: 2P2 = 110°47′; 0P : 2P2 = 81°18′; $0P : -{}^1/_5P\infty$ = 154°41′; $0P : -P$ = 116°5′; $0P : \infty P\infty$ = 94°46′; $0P : {}^1/_3P\infty$ = 41°24′; $\infty P : -{}^1/_5P\infty$ = 111°36′; $\infty P : {}^1/_3P\infty$ = 115°59′; 2P2 : 2P2 = 59°3′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 1° ab. Die Flächen in der Zone der Orthodiagonale sind parallel dieser gestreift. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 32; *J. B.* **1857**, 118). — Die wäßrige Lösung verliert beim Durchleiten indifferenter Gase Schwefeldioxyd. GERNEZ (*Compt. rend.* **64**, 606; *J. B.* **1867**, 86). Siehe auch SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* **74**, 52; *J. B.* **172**, 178).

			MUSPRATT.	RAMMELSBERG.	MARIGNAC.	RÖHRIG.
K_2O	94.3	39.21	39.30	39.24	40.19	39.18
$2SO_2$	128.2	53.31	52.90	52.60	54.59	53.34
H_2O	18	7.48				
$KHSO_3$	240.5	100.00				

c) *Pyroschwefligsaures.* $K_2S_2O_5$. — 1. Leitet man Schwefeldioxyd in eine heißgesättigte wäßrige Lösung von Kaliumkarbonat, bis das Aufbrausen aufhört, so färbt sich dieselbe grün und setzt harte körnige Kristalle ab, mit Alkohol zu waschen. MUSPRATT. — 2. Man leitet in eine mit Calciumhydroxyd versetzte Kaliumsulfatlösung so lange Schwefeldioxyd in der Siedehitze, bis das spez. Gew. 1.460 beträgt. Setzt sich beim Abkühlen ab und ist

so gewonnen fast gar nicht veränderlich. (*Anhydrometa- oder Isobisulfit*). Boake u. Roberts (*Engl. Pat.* 5882 v. 13. Mai 1885; *Ber.* **20**, (1887) 29. — Schmeckt salzig, nicht unangenehm. Beim Erhitzen entweichen Schwefel und Schwefeldioxyd, während Kaliumsulfat hinterbleibt. Zerfällt dabei nach der Formel $2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + 4S + SO_2$. Röhrig. — Erleidet beim Erhitzen dieselben Veränderungen wie $KHSO_3$, jedoch leichter; bei jahrelangem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ist in lufthaltigen Gefäßen sonst unveränderlich. Geuther (*Ann.* **224**, (1884) 222). Aendert sich auch an feuchter Luft nicht beträchtlich; verdünnte Lösungen werden langsamer, 20 %ige schneller oxydiert, als die entsprechenden des Natriumsulfits. Lumière u. Seyewetz (*Rev. générale de Chim. pure et app.* **7**, (1894) 241. — Riecht beim Zerreiben stark nach SO_2, verliert als Pulver im Vakuum SO_2. Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 221). — Reagiert sauer. Geuther. Löst sich langsam in Wasser, sehr wenig in Alkohol, nicht in Aether. Muspratt. — Wärmetönung bei der Bildung aus $2SO_2$ und K_2O in Lösung bei 13° 19.20 Kal. — Lösungswärme in verd. KOH bei 13° 15.20 Kal. — Bildungswärme aus den Elementen 184.70 Kal. Berthelot (*Compt rend.* **96**, 208.) — Glänzende, luftbeständige Kristalle des monoklinen Systems, von tafelförmigem Habitus durch Ausdehnung von 0P. An den flächenreichen Kristallen sind die hervortretendsten Formen das basische Pinakoid, die beiden Prismen ∞P und ∞P2, und die Hemiorthodomen $-\frac{1}{2}$P∞, $\frac{11}{4}$P∞, 2P∞, P∞; außerdem mehrere Hemipyramiden. Die Kristalle eigentümlich verwachsen. Zuerst liegen sie mit der Ebene des Klinopinakoids in vollkommen paralleler Lage aneinander, so daß vorn und hinten einspringende Winkel auftreten; sodann bilden solche Doppelindividuen Zwillinge nach dem basischen Pinakoide. — ∞P : ∞P = *85°0′ (Ende der Klinodiagonale); ∞P : ∞P2 = 161°7′; 0P : ∞P *116°44′; 0P : ∞P2 = 125°46′; 0P : $-\frac{1}{2}$P∞ = 166°17′; 0P : $\frac{11}{4}$P∞ = 107°11′; 0P : 2P∞ = 95°11′; 0P : P∞ = 54°35′; P∞ : ∞P = *98°38′. Die gemessenen Winkel erscheinen bei verschiedenen Kristallen sehr verschieden; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus vielen Beobachtungen. Manche Flächen erscheinen gekrümmt. Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 32).

			Muspratt.	Marignac.	Röhrig.
K_2O	94.3	42.38	41.78	42.73	42.37
$2SO_2$	128.2	57.62	57.61	56.94	57.58
$K_2O.2SO_2$	222.5	100.00	99.39	99.67	99.95

K. *Schwefelsaures Kalium.* — a) *Neutrales*: K_2SO_4. α) *Wasserfreies.* *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*, *Sal polychrestum Glaseri*, *Panacea holsatica.* Als vulkanisches Produkt *Glaserit*, Rammelsberg (*Mineralchemie* 1875, II, 252). — Kaliumhydroxyd, mit konz. Schwefelsäure betröpfelt, zeigt im Dunkeln Leuchten, Heinrich; es absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure. H. Rose. — 1. Wird als Nebenprodukt bei der Bereitung der Salpetersäure aus Kalisalpeter gewonnen; bei der Reinigung der Potasche, zugleich mit Kaliumchlorid bei der Verarbeitung der Staßfurter Salze und der Salze des Meerwassers. S. Kaliumchlorid. — 2. *Aus Kaliumchlorid.* a) Durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure. Grob kristallisiertes Kaliumchlorid läßt sich nur durch verdünnte Schwefelsäure von 40° B. ohne Bildung von saurem Salz zerlegen, fein kristallisiertes durch solche von 60° B., also in eisernen Gefäßen. Balard (*Bull. soc. d'encourag.* 1865, 571). — b) Kaliumchlorid wird mit Calcium- oder Magnesiumsulfat und mit Kalk, Kieselsäure oder kaustischer Magnesia innig vermischt, feucht geknetet, dann getrocknet, gekörnt, und bei heller Rotglut mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Es entweicht Salzsäure, während Kaliumsulfat, und Calcium- und Magnesiumoxyd zurückbleiben. Vogt u. Figge (*D. R.-P.* 34028). — c) Behandelt man ein Gemisch von 5—8 Aeq. Kaliumchlorid und 4 Aeq. Bittersalz successive mit zur Lösung unzureichenden Mengen kalten oder mäßig warmen Wassers, so hinterbleibt fast reines Kaliumsulfat. Borsche (*D. R.-P.* 2173). — d) Man schmilzt äquivalente Mengen Eisenoxyd (Kiesabbrände) mit Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid oder mit Schönit 2—3 Stunden bei Glühhitze und läßt nach dem Auslaugen mit heißem Wasser kristallisieren. Müller (*D. R.-P.* 32325). — e) Man mischt äquivalente Mengen gesättigter Lösungen von Kaliumchlorid und Ammoniumsulfat oder fügt festes Kaliumchlorid zu einer heiß gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat oder zieht eine Mischung beider Salze wiederholt mit Wasser aus. Stets scheidet sich Kaliumsulfat als Schlamm ab, aus der

Mutterlauge kristallisieren weitere Mengen, am Schluß kristallisiert durch Abkühlen Ammoniumchlorid. SCHMIDTBORN, *Engl. Pat.* 12745 v. 23. Okt. 1885. — 3. Mit Hilfe von Abraumsalzen. — Man löst ein Gemenge von 2 Mol. *Kieserit* und 3 Mol. Kaliumchlorid in heißem Wasser, worauf beim Erkalten Schönit und Carnallit auskristallisieren ($2MgSO_4 + 3KCl = K_2SO_4, MgSO_4$ [Schönit] $+ KCl, MgCl_2$), trennt beide Salze durch Kristallisation und setzt den Schönit durch gleichzeitiges Auflösen mit Kaliumchlorid in Kaliumsulfat und Carnallit um ($K_2SO_4, MgSO_4 + 3KCl = 2[K_2SO_4] + KCl, MgCl_2$), von welchen Salzen sich ersteres zuerst abscheidet und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Gießt man die kochend gesättigte Lösung des Schönits von 7° B. auf das fein gepulverte Kaliumchlorid, so ist dasselbe bald in Kaliumsulfat umgewandelt, welches man, bevor die Temperatur unter 40° sinkt, von der Mutterlauge trennt. Letztere scheidet bei weiterem Erkalten nacheinander ein Gemenge von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, dann Schönit und endlich Carnallit aus. Auch kann man *Schönit* mit kalter Kaliumchloridlösung von 21° B. übergießen, wobei sich Kaliumsulfat ausscheidet, während Carnallit, neben etwas Schönit und Kaliumchlorid in der Lauge bleiben. H. GRÜNEBERG (*Techn. J. B.* **1868**, 281; **1869**, 241). CLEMM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 297; *Techn. J. B.* **1864**, 256) setzt eine Lösung von Kieserit in Kaliumchlorid einem Druck von 10 Atmosphären aus, wo sich nach ihm alles Kalium als Sulfat niederschlägt, aber F. MICHELS (*Techn. J. B.* **1865**, 288) erhielt auch so stets nur Magnesiumkaliumsulfat. — Aus *Kainit*. Man behandelt die Lösung mit fein gemahlenem Gyps, wodurch 60% des Kaliumsulfats als Kaliummagnesiumsulfat abgeschieden wird, aus dem sich K_2SO_4 durch Ausziehen mit heißem Wasser gewinnen läßt. SCHWARZ (*Dingl.* **219**, 345). — Man fällt aus Lösungen von *Kainit, Sylvinit* oder ähnlichen Verbindungen mit Ammoniak Magnesiumhydroxyd aus, trennt die Flüssigkeit hiervon und leitet weiter Ammoniak ein, wobei sich alles Kalium als Sulfat ausscheidet; bei Gegenwart von Steinsalz kristallisiert Kaliumnatriumsulfat, $K_3Na(SO_4)_2$ aus. DUPRÉ (*D. R.-P.* 68572). — Man fällt eine Lösung von 1.5—2 Aeq. Kaliumchlorid mit 1 Aeq. *Kieserit*, oder von 2.5 KCl und 1 *Kainit* in 460—600 T. Wasser mit Alkohol. BRÜNJES (*D. R.-P.* 11, *Chem. Ind.* **1878**, 196). — *Kainit* wird mit Kieselsäure oder Silikaten gemischt, anfänglich mit heißem Wasserdampf behandelt, dann in feuerfesten Gefäßen geglüht. TOWNSEND (*D. R.-P.* 10641), NAHNSEN (*Chem. Ind.* **1880**, 329), GRÜNEBERG (*ibid.* 330). — Durch Glühen von *Schönit* mit Kohle nach: $2K_2Mg(SO_4)_2 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$. SCHWARZ (*Dingl.* **219**, 353); CHEM. FABR. LEOPOLDSHALL (*D. R.-P.* 31148). — 4. Aus Kaliumnitrat. Man schmilzt ein trockenes Gemisch von Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat, erhält die Schmelze eine Stunde lang auf 160—200° und schleudert und hebert das Ammoniumnitrat von dem sich in fester Form absetzenden Kaliumsulfat in der Hitze ab. ROTH (*D. R.-P.* 53364). —

Nach SONSTADT (*Chem. N.* **26**, 195; *C.-B.* **1873**, 28) ist das meiste käufliche Kaliumsulfat ein Doppelsalz von Natriumkaliumsulfat von der Formel $K_3Na(SO_4)$. Um aus diesem reines Kaliumsulfat zu gewinnen, löst man 664 T. in kochendem Wasser und versetzt allmählich mit 149 T. Kaliumchlorid, wobei sich das reine Salz sogleich und beim Abkühlen in feinen Kristallen ausscheidet. Auch die Mutterlauge liefert beim Eindampfen und Abkühlen noch mehr dieser Kristalle, bis sie mit Kochsalz gesättigt ist. — Käufliches Kaliumsulfat enthält als Verunreinigungen Wasser, unlösliche Substanzen, Kaliumchlorid, Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und -sulfat und auch Arsen. TISSANDIER (*Monit. scient.* **1868**, 905; *Techn. J. B.* **1868**, 286).

E. 1. k. Wasserhelle harte, meist kleine Kristalle, welche beim Erhitzen verknistern,

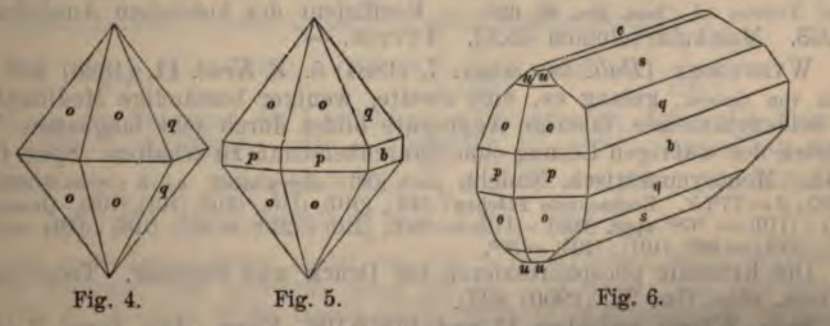


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

bei Glühhitze schmelzen und beim Erkalten kristallinisch erstarren. Rhombisch, von bald hexagonalem, bald prismatischem Habitu
Kristalle der ersten Form bestehen in der Regel entweder
in Verbindung mit dem zweifach steileren Brachydoma (

entwickelt das Prisma ∞P(p) und das Brachypinakoid (b) hinzu. Seltener bilden die Pyramide $^1/_2$P(u) mit dem Brachydoma P$\breve{\infty}$(s) eine scheinbar hexagonale Pyramide. Die prismatischen Formen zeigen in ihrer einfachsten Erscheinungsweise die Flächen o, q, p und b, nur letztere stärker entwickelt, und dabei sind sie oben durch das basische Pinakoid (c) begrenzt. Bisweilen treten daneben die Flächen $^1/_2$P(u) und P$\breve{\infty}$(s) auf; dann sind (wie in der Figur 9 dargestellt) die Kristalle oft in der Richtung der Brachydiagonale ausgedehnt. Sehr untergeordnet und selten erscheinen noch das Makropinakoid und das Brachyprisma ∞P$\breve{3}$, letzteres die Kante p, b abstumpfend. — p : p = *120°24'; ∞P$\breve{3}$: ∞P$\breve{3}$ = 60°24'; s : s (oben) = 106°32'; q : q (oben) = *67°38'; q : s = 160°33'; o : p = 146°20'; o : o = 131°8' und 87°30' (Polkanten); o : s = 133°45'; u : p = 126°54'; o : u = 160°34'. Häufig Zwillinge nach der Fläche des Prisma ∞P. Spaltbar deutlich nach b und c. — Unter gewissen Umständen fällt aber das Salz in rhomboedrischen Formen. Mitscherlich fand bei Kristallen, die aus einem Auszuge von Kelp erhalten waren, tafelartige Kombinationen eines Rhomboeders R mit dem basischen Pinakoid. Sehr untergeordnet treten bisweilen daneben auf —R und ∞P2, letzteres die Mittelkanten von R abstumpfend. R : 0R = 124°0'; die aus beiden Rhomboedern R und —R resultierende Pyramide stimmt in ihren Winkeln (Polkante = 131°2') mit der scheinbaren, aus o und q zusammengesetzten Pyramide der gemeinen Form nahezu überein. Mitscherlich (*Pogg.* **18**, 169; **58**, 468); Bernhardi (*N. Tr.* **9**, 2, 14); Phillips u. Brooke (*Ann. phil.* **20**, 342; **23**, 20); Hausmann (*Pogg.* **83**, 576). Sénarmont (in litteris bei Rammelsberg, *Neueste Forschungen*, Leipzig 1857, 34) erhielt bei der Darstellung von Kaliumchromat ebenfalls (auch optisch als einachsig erkannte) hexagonale Formen der Kombination ∞P, R, —R, 0R. Er fand aber 0R : R = 126°37'; dann geht die oben angeführte Winkelähnlichkeit verloren. Penny (*Phil. Mag.* **10**, 401; *J. prakt. Chem.* **67**, 216) erklärt indes das aus dem Kelp erhaltene Salz für Natriumkaliumsulfat, s. a. Fock (*Z. Krystallogr.* **7**, 62) — Optische Eigenschaften: Topsöe u. Christiansen (*Vidensk. Selsk. Skr.* [5] **9**, 679), Tutton (*J. Chem. Soc.* **65**, 628). — Die folgenden genauen Messungen sind von Tutton ausgeführt. a : b : c = 0.5727 : 1 : 0.7418. Beobachtete Formen: (100), (130), (111), (010), $(0\bar{1}1)$, (112), (001), (021), (332), (110), (031). (100) : (110) = 29°48'; (110) : (130) = 30°0'; (130) : (010) = 30°11'; (001) : (011) = 36°36'; (011) : (021) = 19°26'; (001) : (021) = 56°2'; (021) : (031) = 9°44'; (031) : (010) = 24°13'; (021) : (010) = 33°59'; (100) : (111) = 43°52'; (111) : (011) = 46°8'; (100) : (112) = 58°44'; (112) : $(\bar{1}12)$ = 62°34'; (010) : (111) = 65°36'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 48°47'; (010) : (112) = 72°42'; (112) : $(1\bar{1}2)$ = 34°36'; (001) : (112) = 36°45'; (112) : (111) = 19°26'; (001) : (111) = 56°11'; (111) : (332) = 9°49'; (332) : (110) = 24°8'; (111) : (110) = 33°49'; (110) : $(1\bar{1}1)$ = 65°9'; $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{2}1)$ = 49°11'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 65°40'; (110) : $(1\bar{1}2)$ = 72°23'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{1}1)$ = 34°52'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 72°46'; (130) : (111) = 43°59'; (111) : $(1\bar{1}2)$ = 45°47'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{2}1)$ = 46°1'; (111) : $(0\bar{2}1)$ = 91°47'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 44°13'; (130) : (112) = 58°48'; (112) : $(0\bar{1}1)$ = 62°12'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 58°58'. Auch gemessen von Fock (*Z. Krist.* **7**, 62).

Spez. Gew. 2.648 (im Mittel der zahlreichen Beobachtungen)

Karsten.	Filhol.	Watson.	Penny.	Stolba.	Favre u. Valson. Schiff.	H. Schröder.	Joule u. Playfair.	Kopp.
2.6232	2.625	2.636	2.644	2.645	2.653	2.658	2.656	2.662

Retgers.	Spring.	Wise.	Tutton.
2.666	2.658	2.653	2.6633.

bei 3°9 Joule u. Playfair, H. Schröder, bei 16° Stolba, bei 21°8 Favre u. Valson, bei 20°/4° Tutton (*J. Chem. Soc.* **65**, 628). — Koeffizient der kubischen Ausdehnung 0.0053. Molekularvolumen 65.33. Tutton. —

Wyrouboff (*Bull. soc. minér.* **7**, (1884) 5, *Z. Krist.* **11**, (1886) 200, mit Notiz von Groth, gelang es, eine zweite, weniger beständige Modifikation, die seidenglänzende, faserige Aggregate bildet durch sehr langsames Verdunsten der wäßrigen Lösung ohne Säureüberschuß zu erhalten. Spez. Gew. 2.245. Monosymmetrisch, Nadeln, nach (001) abgeplattet. a : b : c = 0.6899 : 1 : 2.2210 . β = 77°55'. Beobachtete Flächen: (001), (010), (110), (210), (101), $(\bar{4}03)$. Gemessen: (110) : $(1\bar{1}0)$ = *68° appr. (001) : (110) = *80°; (210) : $(2\bar{1}0)$ = 37°; (101) : (001) = *62°; $(\bar{4}03)$: (001) = 88°; (101) : $(40\bar{3})$ = 30°.

Die Kristalle phosphoreszieren bei Druck und Reibung. Tschugaeff (*J. russ. phys. Ges.* **32**, (1900) 837). —

Spez. Wärme zwischen 13 und 45° 0.196, Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, 289; zwischen 15 und 98° Regnault, 0.19011 (*Pogg.* **53**, 60, 243). —

Schmp. 1052° Ramsay u. Eumorfopoulos (*Phil. Mag.* [5] **41**, 62). 1078.6° V. Meyer, Riddle u. Lamb (*Ber.* **27**, 3140). 1015° Le Chatelier

(*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300). — Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 7.89, Bunsen, 6.73, Norton u. Roth (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155) mal so schnell als die gleiche Menge Natriumchlorid. Verflüchtigt sich, wenn es im offenen Platintiegel über der Bunsen'schen Gaslampe längere Zeit erhitzt wird, über der Schlösing'schen Lampe auch bei Anwendung eines bedeckten Tiegels, in weißen, nicht alkalischen Dämpfen und läßt bei partieller Verflüchtigung einen alkalischen Rückstand. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 427; *J. B.* **1867**, 151). —

Neutralisationswärme $2KOH_{Lös.} + H_2SO_{4\,Lös.} = 31.40$ Kal. $- 0.06\,(t - 20)$. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, (1884) 97). Bildungswärme: $S_{fest} + O_{4\,gasf.} + K_{2\,fest} = K_2SO_{4\,fest} + 338.04$ Kal. $H_2SO_{4\,fest} + K_{2\,fest} = K_2SO_{4\,fest} + H_{2\,gasf.} + 144.80$ Kal.

Im gebräuchlichen Sinne nicht hygroskopisch; bei 14 bis 20° neben Wasser nehmen 100 T. Kaliumsulfat in 22 Tagen 58 T. Wasser auf und zerfließen (wie nach Mulder alle in Wasser auflöslichen Salze) endlich ganz. G. J. Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 271).

Lösungswärme in

20	50	100	200	400	800 Mol. H_2O
—3.910	—3.970	—3.940	—3.800	—3.530	—3.140 Kal.

Thomsen (*Thermochem. Untersuch.* **3**, 92). -6.58 Kal. $+ 0.073\,(t - 15)$. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 106, 130). Lösungswärme im Mittel -6.167 Kal. Pickering (*J. Chem. Soc.* **1885**, 98).

100 T. Wasser lösen unter Kälteerzeugung bei 0°:

Gay-Lussac.	Mulder.	Gerardin.	C. Möller (*Pogg.* **117**, 386).
8.36	8.46	8.5	7.31 K_2SO_4;

eine zwischen 7.3 und 7.9 T. wechselnde Menge Kaliumsulfat. Nordenskjöld (*Pogg.* **136**, 314). Ferner bei

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60°
9.1	9.7	10.3	10.9	11.6	12.3	13.1	14.0	14.9	15.8	16.8	17.8

65	70	75	80	85	90	95	100°
18.8	19.8	20.8	21.8	22.8	23.9	25.0	26.2 K_2SO_4

nach Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 49.) Hiernach steigt die Löslichkeit nicht proportional der Temperatur [für 1° um 0.1741 T. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **11**, 310), um 0.177 T. Gerardin], wie Gay-Lussac u. Gerardin annehmen, sondern ist eine schwach gebogene Linie, Mulder. Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen nach Andreä (*J. prakt. Chem.* **137**, 471):

Temp.	0.05	4.32	11.41	18.38	19.95	20.00	20.10	29.88	30.00	30.14
Löslichk.	7.360	8.156	9.487	10.815	11.107	11.114	11.121	12.948	12.972	12.987

Temp.	40.03	40.10	49.98	50.15	50.38	59.94	59.96	69.86	69.88
Löslichk.	14.763	14.788	16.507	16.535	16.550	18.163	18.156	19.724	19.732.

Logarithmische Löslichkeitskurve nach Nordenskjöld:

$$\log S = -1.1061 + 0.8117 \left(\frac{t}{100}\right) - 0.3245 \left(\frac{t}{100}\right)^2$$

Nach Andreä wird die Löslichkeit wiedergegeben durch die Formel: $S = 9.219 + 0.19304\,(t - 10) - 0.0003083\,(t - 10)^2$. Löslichkeit nach Etard (*Compt. rend.* **106**, (1888) 208): ${}^{163°}_{0°}\,S = 7.5 + 0.107\,t$. Nach Blarez (*Compt. rend.* **112**, (1891) 939): ${}^{30°}_{0°}\,S = 8.5 + 0.12\,t$. —

Die gesättigte Lösung siedet bei 101°5 Gay-Lussac, 101°7 Griffith, 102°25 Mulder, 103° Kremers (*Pogg.* **99**, 43; *J. B.* **1856**, 275), und enthält auf 100 T. Wasser 26.33 Gay-Lussac, 26.75 T. Kaliumsulfat. Mulder.
Die bei 12° gesättigte Lösung zeigt bei 10.38 [illegible] spez. Gew. 1.0716 H. Struve (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 323), die [illegible] 100 Wasser 1.0831, Gerlach, die bei 18°75 [illegible] (*Philos. der Chem.* Berlin 18[illegible]

Siedepunkt der wäßrigen Lösung bei verschiedenem Gehalt an K_2SO_4: g Salz in 100 T. Wasser: GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 430).

	0	7	14.5	22.1	30	31.6
Siedetemp.:	100	100.5	101	101.5	102	102.1

Enthalten die Lösungen in 100 T.

1	2	3	4	5	6	7	8	9 K_2SO_4
1.0082	1.0163	1.0245	1.0328	1.0410	1.0495	1.0579	1.0664	1.0750

so zeigen sie bei 15° das beistehende spez. Gew. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, 287). Andere Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* 96, 62; *J. B.* 1855, 295). Spez. Gew. der Lösung bei 20.1°, BARNES u. SCOTT (*J. of phys. Chem.* 2, (1898) 536):

$\%K_2SO_4$.	9.83	6.779	3.127	1.448	1.047	0.455.
Spez. Gew.	1.0800	1.0539	1.0238	1.0100	1.0066	1.0018.

Bei Konzentrationen unterhalb 2.5% gilt die Gleichung: Spez. Gew. der Lösung gleich spez. Gew. des reinen Wasser + 0.00816 mal Prozentgehalt an K_2SO_4. MAC GREGOR (*Chem. N.* 62, (1890) 223, 232.

Wärmeausdehnungskoeffizient wäßriger Lösungen:

Temp.	43.5 g im l	87 g im l
0—5	78	148
5—10	135	192
10—15	187	232
15—20	234	273
20—25	278	308
25—30	315	341
30—35	357	373
35—40	389	402

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] 55, (1895) 119). Ueber Volumveränderungen der Lösungen beim Erwärmen: KREMERS (*Pogg.* 114, 41; *J. B.* 1861, 60). Kubische Ausdehnung in Lös.: 0.0126447. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 4, (1882) 20). —

Der Gefrierpunkt der Lösungen sinkt für je 1 g in 100 g Wasser gelöstes Kaliumsulfat um 0.201°. RÜDORFF (*Pogg.* 116, 55; *J. B.* 1862, 20), um 0.224° DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 24, 535), die Dampfspannung um 0.201 × 7.6. RAOULT (*Compt. rend.* 87, 167). Die gesättigte Lösung gefriert bei —1°9, RÜDORFF, NORDENSKJÖLD; dieselbe Temperatur erreicht eine Mischung von 10 T. Kaliumsulfat mit 100 Schnee. RÜDORFF (*Pogg.* 122, 337; *J. B.* 1864, 94). — 12 T. mit 100 T. Wasser von 14°7 zusammengebracht, erniedrigen die Temperatur der Lösung um 3°3. RÜDORFF (*Ber.* 2, 68). S. auch HAHNEMANN (*Pharm. Viertelj.* 13, 6). — Innere Reibung einer Normallösung 1.101. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 1, 285). — Optische Refraktion in verd. Lösung $\mu = 0.248$ Mol. Refraktion $\mu M = 53.1$. DOUMER (*Compt. rend.* 110, 41). —

Einige Angaben über Leitfähigkeit bei LENZ (*Mém. Acad. St. Pétersburg,* [5] 26, Nr. 3). — Spez. Wärme von K_2SO_4 mit 200 H_2O bei 18° 0.940, THOMSEN (*Pogg.* 142, 337). Für Lösungen von 1 Aeq. K_2SO_4 in

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
	0.9155	0.8965	0.9434	zwischen 18 und 23°.
Mol. Wärme	914	1770	3560	
Spez. „	0.9155	0.9020	0.9463	zwischen 19 und 52°.
Mol. „	914	1781	3571	

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [N. F.] 55, (1876) 113). —

Verhalten von Kaliumsulfatlösunyen zu den Lösungen anderer Salse.

Schwefelsaures Kalium mit Ammoniumnitrat, s. S. 36, Schwefelsaures Kalium mit Kaliumnitrat, s. S. 36, — *Schwefelsaures Kalium mit Ammoniumsulfat.* — 100 T. Wasser lösen bei:

	MULDER.					v. HAUER.		
	10°.	10—11°.	11°.	16°5.		16—17°.		16°5.
$(NH_4)_2SO_4$	73.0	50.6	—	74.55	48.86	53.51	49.93	—
K_2SO_4	—	7.2	9.8	—	8.85	8.84	12.19	10.45

und zwar nach MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 166), wenn man Kaliumsulfat bei 11° in das bei 10° gesättigte Ammoniumsulfat einträgt, nach v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **53**, [2] 221; *J. prakt. Chem.* **98**, 137; *J. B.* **1866**, 59), wenn man Wasser mit einem Ueberschuß beider Salze erhitzt und auf 16 bis 17° erkalten läßt. — Erwärmt man Wasser mit so viel von beiden Salzen, daß nach dem Erkalten sich ein Teil von jedem der angewandten Salze wieder abscheidet, so erleidet die abgegossene Lösung durch nochmaliges Erwärmen und Abkühlen mit Kaliumsulfat sowohl wie mit Ammoniumsulfat eine weitere Veränderung, indem das im Ueberschuß vorhandene Salz das zweite aus der Lösung teilweise verdrängt. So enthalten 100 g Wasser bei 19°1:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$(NH_4)_2SO_4$	64.7	58.5	54.5	53.8	66.5	72.0	72.3
K_2SO_4	5.78	7.1	7.7	8.0	4.5	3.6	3.1

1, wenn man die Lösung durch Erwärmen von 100 Wasser mit 80 Ammoniumsulfat und 30 Kaliumsulfat bereitete; 2, 3, 4, wenn man je 15 cbcm dieser auf 25° abgekühlten Lösung mit 2, 3 oder 4 g Kaliumsulfat, 5, 6, 7, wenn man sie mit 2, 4 oder 5 g Ammoniumsulfat erwärmte und auf 19°1 abkühlte. Es genügt nicht, daß sich von jedem der beiden Salze beim Abkühlen ausscheide, auch die Größe des Ueberschusses ist für die Zusammensetzung der Lösungen maßgebend. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 469).

Schwefelsaures Kalium mit Ammoniumchlorid. — 100 T. Wasser lösen

		bei 18°75 nach KARSTEN,				bei 14° nach RÜDORFF,		bei Siedhitze nach MULDER.		
		a.	b.	c.		d.		e.	f.	
K_2SO_4	10.8	11.1	13.26	13.28	—	14.1	26.75	33.3	33.9	—
NH_4Cl	—	38.2	37.94	37.92	36.7	36.8	—	90.4	111.8	87.3
		49.3	51.20	51.20		50.9		123.7	145.7	

a) wenn man zu der mit Kaliumsulfat gesättigten Lösung Ammoniumchlorid, b) wenn man zu der gesättigten Ammoniumchloridlösung Kaliumsulfat hinzufügt, c) wenn man beide Salze zugleich mit Wasser übergießt. KARSTEN (*Philos. d. Chem.* Berlin **1843**, 98). Eine Lösung von der Zusammensetzung d) wird erhalten, sowohl wenn man 13 g Kaliumsulfat und 22 g Ammoniumchlorid mit 50 cbcm Wasser erwärmt und auf 14° erkalten läßt, wie auch wenn man diese abgegossene Lösung nochmals mit Kaliumsulfat oder mit Ammoniumchlorid erwärmt und wieder abkühlt. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 565). — Wasser nimmt also bei 18°75 von jedem der beiden Salze auf, gleich als ob das andere nicht bereits gelöst wäre, und zwar bei a) im Verhältnis von 1 : 11, bei b) und c) von 1 : 10 Mol. Bei Siedhitze sind auf 1 Mol. K_2SO_4 (e) 8 und (f) 10 NH_4Cl gelöst. Freies Kaliumchlorid und Ammoniumsulfat, welche etwa gebildet sein könnten, würden mit Zurechnung des unverändert gebliebenen Ammoniumchlorids um $^1/_3$ mehr Wasser erfordern als vorhanden ist, wie folg. Rechn. für e) zeigt:

33.3 K_2SO_4 entsprechen 28.5 KCl, welche erfordern	48.7 Wasser,
„ „ oder 20.5 NH_4Cl = 25.3 $(NH_4)_2$ erfordern	23.5 „
90.4 — 20.5 NH_4Cl = 69.9 NH_4Cl erfordern	80.0 „
123.7 Salze erfordern	152.2 Wasser,

während nur 100 T. Wasser vorhanden sind. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 191 u. 215).

Setzt man zu einer gesättigten Kaliumsulfatlösung ein gesättigtes Kaliumhaloidsalz, so fällt so viel Kaliumsulfat aus, daß die Menge des in Lösung befindlichen Kaliums unverändert ist. BLAREZ (*Compt. rend.* **112**, 939). — Löslichkeit in Ammoniak.

g NH_3 in 100 ccm H_2O	0	6.08	15.37	24.69	31.02.
g K_2SO_4 in 100 ccm	10.804	4.100	0.828	0.140	0.042.

GIRARD (*Bull. soc. chim.* **43**, 552). — In Kalilauge von 1.35 spez. Gew. ist das Kaliumsulfat unlöslich. LIEBIG (*Ann.* **11**, 262). Es löst sich, wiewohl schwierig, in wäßrigem 20%igem Kaliumacetat. A. STROMEYER. — Löst sich nicht in absolutem Alkohol; die Löslichkeit in verdünntem Alkohol steigt wie die in Wasser (vergl. oben) proportional der Temperatur. Sie beträgt für 100 T. Alkohol von 0.939 spez. Gew. bei 0° (45 Gewichts-, 53 Volumproz.) für 4° 0.16, 8° 0.21, 60° 0.92 T. Kaliumsulfat. GERARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 147; *J. B.* **1865**, 64). 100 T. der bei 15° gesättigten Lösung enthalten bei Alkohol von

10 [illegible] wichtsproz.
3.9 [illegible] umsulfat.

H. Schiff (*Ann.* **118**, 362; *J. B.* **1861**, 87). — Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 76 T. Glycerin von 1.225 spez. Gew. A. Vogel (*N. Repert.* **16**, 557; *J. B.* **1867**, 191).

Schmeckt schwach salzig bitter. Zersetzungen beim Glühen im Wasserstoff, Kohlenoxyd oder mit Kohle (II, 38), mit Schwefelkohlenstoff (II, 41). Reine Kohle reduziert in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre nur bei den höchsten Temperaturen. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 397). Schwefeldioxyd wirkt bei Rotglut nicht ein. Schwefel gibt Polysulfid und Schwefeldioxyd. Berthelot (*Compt. rend.* **96**, 298). Wird durch Salzsäuregas bei 100° kaum, bei 360° merklich, bei dunkler Rotglut fast quantitativ in Chlorid übergeführt. Bei der Elektrolyse zersetzt sich eine Lösung von Kaliumsulfat von beliebiger Konz. nach der Gleichung $K_2SO_4 = 2K + (O + SO_3)$; daher stehen nach kurzer Dauer des Stromes der entwickelte Sauerstoff und die frei werdende Schwefelsäure im Atomverhältnis 1 zu 1; bei längerer Dauer des Stroms wirken einerseits das freie Alkalihydroxyd, andererseits die freie Säure als Elektrolyten, wodurch dann die Menge des Sauerstoffs vergrößert wird. Bourgoin (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 435; *J. B.* **1869**, 151). Ueber Elektrolyse in saurer Lösung vgl. S. 59 unter M. — Das Kaliumsulfat wird durch fein verteiltes Eisen beim Rotglühen zu Kali-Eisenoxyd und Schwefeleisen, durch Glühen mit Zink zu Kaliumsulfid und Zinkoxyd. d'Heureuse (*Pogg.* **75**, 255; *J. B.* **1847** u. **1848**, 372); es wird durch Glühen mit 5 bis 8 T. Ammoniumchlorid in Kaliumchlorid verwandelt. H. Rose (*Pogg.* **74**, 568). Nach E. Nicholson (*Chem. N.* **26**, 147; *C.-B.* **1872**, 726) durch 1- bis 2-maliges Glühen mit Ammoniumchlorid nur zu 1 bis 3%. Es tritt an Salzsäure und andere starke Säuren die Hälfte seines Kaliums ab und wird zu Kaliumbisulfat. Kane (*Ann.* **19**, 1). Das gepulverte Salz absorbiert den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure sehr langsam und entwickelt sie völlig wieder beim Erwärmen. H. Rose (*Pogg.* **38**, 122). S. auch S. 58 unter L.

	Kristalle.		Wenzel.	Kirwan.	Dalton.
K_2O	94.3	54.07	54.75	55	55.3
SO_3	80.1	45.93	45.25	45	44.7
K_2SO_4	174.4	100.00	100.00	100	100.0

β) *Mit $^1/_2$ Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge von benzolsulfosaurem Kalium, erhalten durch Sulfurierung von Benzol mit rauchender Schwefelsäure und Neutralisation mit Kaliumkarbonat kristallisieren gelbliche Kristalle, welche beim Umkristallisieren aus Wasser große, dünne, durchsichtige, weiße Blätter ergeben. Auch aus dem wasserfreien Sulfat bei Gegenwart von viel benzolsulfosaurem Kalium durch Umkristallisieren darstellbar. Enthält nur ganz unwesentliche Mengen organischer Substanz. Kann unverändert umkristallisiert werden, verliert im Vakuum sein Kristallwasser. 100 T. Wasser von 15° lösen 9.82 T. des Salzes. Ogier (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1055).

		Ogier.
K_2O	51.3	50.6
SO_3	43.7	44.9
$0.5H_2O$	5.0	4.6
$K_2O.SO_3 + {}^1/_2H_2O$	100.0	100.1

Saure Sulfate: Die Reaktionswärme für eine Mischung von Kaliumsulfat und Schwefelsäure erreicht ihr Maximum bei dem Verhältnis $10\,K_2SO_4 : 1H_2SO_4$. Chroutschoff (*Compt. rend.* **108**, 1003, 1100, 1161).

b) *Dreiviertel-gesättigtes.* $3K_2SO_4.H_2SO_4$. — $K_2SO_4.KHSO_4$. — $K_3H(SO_4)_2$. — Durch Auflösen von $KHSO_4$(f) in Wasser und Einengen erhält man nacheinander Kristalle des gesättigten, dreiviertel-gesättigten und halbgesättigten Salzes. Spez. Gew. bei 18° : 2.587. — Monoklin, aber durch eigentümliche Flächenausdehnung scheinbar rhomboedrisch. Doppelbrechung wahrscheinlich negativ. Stortenbeker (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **21**, 400). Die Kristalle existieren

in zwei Typen. Bei dem ersten herrscht die Basis vor. Sie erscheint als sechsseitige Tafel mit Zuschärfung der Randkanten durch Orthopinakoid ∞P∞ und Orthodoma P∞, und durch die beiden Hemipyramiden P und —P. Sehr unbedeutend ist die Abstumpfung der Polkante P : —P durch das Klinodoma P$\grave{\infty}$. Der zweite Typus gleicht einem spitzen Rhomboeder mit basischem Pinakoide. Bei ihm herrscht die Hemipyramide —P und das Orthodoma P∞, samt der Basis vor; sehr untergeordnet ist die Hemipyramide P. Untersuchung der Kristalle im polarisierten Lichte spricht entschieden gegen optische Einachsigkeit und damit gegen hexagonales Kristallsystem. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, 7; *J. B.* **1856**, 320). — Die hexagonalen Blättchen bestehen aus drei innig verwachsenen Individuen. WYROUBOFF (*Bull. soc. minér.* **3**, 209; *Z. Krist.* **8**, 636). — 0P : —P = *114°15′; —P : —P (klinod. Polkante) = *74°56′; P : P (dasselbe) = 63°53′; P∞ : P = 121°56′; 0P : ∞P∞ = 102°41′; 0P : P∞ = *65°4′; 0P : P$\grave{\infty}$ = 111°19′; ∞P∞ : —P = 121°52′; ∞P∞ : P$\grave{\infty}$ = 94°35′; ∞P∞ : P = 65°14′; P : —P (orthod. Polkante) = 123°21′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 1/2° ab. MARIGNAC. —

			MARIGNAC.	ROSE.	SCACCHI.			STORTENBEKER.
$3K_2O$	282.9	45.54	45.16	44.2	45.3	$3K_2SO_4$	84.2	84.—
$4SO_3$	320.3	51.56		50.6	51.1	H_2SO_4	15.8	15.9
H_2O	18	2.90	3.59					
$3K_2O,H_2O,4SO_3$	621.2	100.00				$3K_2SO_4.H_2SO_4$	100.0	99.9

SCACCHI (*Prodotti chimici cristallizati, spediti alla esposizione universale di Parigi* (Napoli 1867) pag. 9.

Dasselbe Verhältnis von Kaliumoxyd zu Schwefelsäure zeigen kristallinische Krusten, welche H. ROSE (*Pogg.* **82**, 549; *J. B.* **1851**, 300) aus der Lösung des wasserhaltigen Bisulfats, f. β, (S. 57) in heißem Wasser erhielt. Gef. 44.2 K_2O; 50.6 SO_3; 5.2 H_2O; Rechn. für $K_3H(SO_4)_2$, $^1/_2H_2O$ 44.25; 50.12; 5.6. —

c) *Zweidrittel-gesättigtes.* $2K_2SO_4.H_2SO_4$. — $K_2SO_4.2KHSO_4$. — $K_4H_2(SO_4)_3$. — Schießt neben f aus der Lösung des neutralen Salzes in wasserhaltiger Schwefelsäure zuweilen in asbestartigen Fäden an. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* **1**, 429; *Kastn. Arch.* **13**, 198). JACQUELAIN gelang es einmal, dieses Salz zu erhalten. BERTHELOT's (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 442) Salz, durch Auflösen von neutralem Kaliumsulfat in 1 bis 1 1/2 Mol. konz. Schwefelsäure dargestellt, bildete feine Nadeln, welche durch überschüssige Säure in das rhomboedrische Salz g verwandelt wurden. Es ist nach ihm $4K_2O$, $7SO_3$, $3H_2O$ (Rechn. 38.03; 56.52; 5.45). Vgl. Salz d, STORTENBEKER.

			PHILLIPS.	BERTHELOT. Bei 120°.
$2K_2O$	188.5	42.19	42.80	37.74
$3SO_3$	240.2	53.77	52.45	57.12
H_2O	18	4.04		
$2K_2SO_4.H_2SO_4$	446.7	100.00		

d) *Fünfachtel-gesättigtes.* $5K_2SO_4.3H_2SO_4$. — $K_2SO_4.3KHSO_4$. — $K_5H_3(SO_4)_4$. — Bildet sich häufig aus Lösungen, welche 2—3 Mol. saures auf 1 Mol. neutrales Sulfat enthalten. Perlmutterglänzende sechsseitige Blättchen, oft in Haufen angeordnet, manchmal prismenförmig verlängert; zweiachsig, vielleicht orthorhombisch, Auslöschung parallel der Prismenkante. Spez. Gew. bei 18° : 2.463. STORTENBEKER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **21**, 401).

			STORTENBEKER.
$2.5K_2SO_4$	435	74.8	74.6
$1.5H_2SO_4$	147	25.2	25.5
$K_2SO_4.3KHSO_4$	582	100.0	100.1

e) *Viersiebentel-gesättigtes.* $4K_2SO_4.3H_2SO_4$. — $K_2SO_4.6KHSO_4$. — $K_8H_6(SO_4)_7$. — Kommt in einer Grotte am Kap Misena natürlich vor (Misenit). SCACCHI (*Memorie geologiche sulla Campania. Rendic. d. Accad. di Napoli* **1850**, 932). — Kristallisiert aus den gleichen Lösungen wie c, jedoch bei etwas stärkerer Konzentration. Bildet ein Haufwerk haarfeiner Nadeln, häufig gut ausgebildet und glänzend. Verlängerte Prismen, zweiachsig, Auslöschung paralle der Prismenkante oder im Winkel von 15° dazu. STORTENBEKER (*Rec. trav. chim Pays-Bas* **21**, 402). Spez. Gew. bei 18° : 2.277, JACQUELIN, 2.245; WYROUBOFF 2.327; STORTENBEKER. Nach [illegible]BEKER identisch mit e.

		PHILLIPS.	JACQUELAIN.	BERTHELOT.	SCACCHI. (Misenit)	WYROUBOFF.	STORTENBEKER.
$4K_2O$	38.03	42.80	37	37.74	36.7	33.7	37.9
$7SO_3$	56.52	52.45	62.3	57.12	57.2	56.4	56.8
$3H_2O$	5.45						
$K_2SO_4.6KHSO_4$	100.00						

f) *Halb-gesättigtes, Bisulfat.* — α) *Wasserfreies.* $KHSO_4$. — Die heiße Lösung von 1 Mol. neutralem Kaliumsulfat in $^1/_2$ bis 1 Mol. konz. Schwefelsäure und Wasser liefert beim Erkalten zuerst Kristalle von neutralem Salz, die davon getrennte Mutterlauge gibt beim Abdampfen Nadeln von Kaliumpyrosulfat. Dasselbe erhält man durch Abdampfen der Lösung von 1 Mol. neutralem Kaliumsulfat in $1^1/_2$ bis 2 Mol. Schwefelsäure; aber die in letzterem Falle durch Abdampfen erhaltene Salzmasse, fünf Tage hinstellt, verwandelt sich in eine Flüssigkeit und in Rhomboeder von Kaliumbisulfat; bei 3 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. neutrales Kaliumsulfat erfolgt diese Umwandlung schneller und bei 5 Mol. schon in einer Stunde. Das Pyrosulfat, so wie das Kaliumsulfat können beide sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 40° entstehen; ersteres bildet sich vorzugsweise bei weniger, letzteres bei mehr vorherrschender Schwefelsäure. Nach C. SCHULZ (vgl. unter S. 58 unter g) bildet sich hierbei kein Pyrosulfat. Aus einer Lösung von 1 Mol. neutralem Kaliumsulfat und 1 Mol. konz. Schwefelsäure in heißer verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure oder Essigsäure schießt beim Erkalten rhomboedrisches Bisulfat an. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* **70**, 311). GEIGER erhielt dieses Salz (in beiden Formen) aus dem bei Destillation von gleichen Mol. Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure bleibenden Rückstande, nach dem anfangs anschießenden gesättigten Salz. TSCHERMAK erhielt es durch Mischen und Einengen von alkoholischem Kali mit Schwefelsäure. — Kristallisiert teils in Rhomboedern, Schmp. 197°, von spez. Gew. 2.163, JACQUELAIN; 2.302 bei 13° SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290); 2.273 WYROUBOFF (*Bull. soc. minér.* **7**, (1884) 5; 2.305 SCHRÖDER; 2.314 STORTENBEKER, teils kristallisiert es beim Auswittern aus dem pyroschwefels. Salze in seidenglänzenden Fäden, durch Zusammenfügung von Rhomboedern erzeugt. JACQUELAIN. Rhombisch, von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten des basischen Pinakoids. Es bildet eine rhombische Tafel, deren Kanten durch P und $^1/_3$P eine doppelte Zuschärfung erleiden. In der Zone der Makrodiagonale erscheinen dann noch $\infty P\bar{\infty}$, $P\bar{\infty}$, $^1/_2P\bar{\infty}$; in derjenigen der Brachydiagonale $2P\breve{\infty}$ und $P\breve{\infty}$; außerdem das Prisma $\infty P\bar{2}$. — $\infty P\bar{2} : \infty P\bar{2}$ = 133°25′; $\infty P\bar{\infty} : \infty P\bar{2}$ = 156°42′; 0P : $^1/_3$P = 135°20′; 0P : P = *108°38′; 0P : $^1/_2P\bar{\infty}$ = 131°40′; 0P : $P\bar{\infty}$ = 113°59′; 0P : $P\breve{\infty}$ = 117°20′; 0P : $2P\breve{\infty}$ = 104°29′; P : P = 103°38′ und *88°12′ (Polkanten); $^1/_3$P : $^1/_3$P = 125°24′ und 115°37′ (Polkanten); P : $P\breve{\infty}$ = 134°6′. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, 6); doch erhielt derselbe auch aus heiß gesättigten Lösungen nadelförmige Kristalle, die er nicht näher bestimmen konnte und hält die Substanz für dimorph. — Die Kristalle behalten ihre Durchsichtigkeit bei 149° und schmelzen erst bei 315°5 (200° MITSCHERLICH, 210° C. SCHULTZ), wobei sie nur eine Spur anhängendes Wasser verlieren, GRAHAM, zu wasserhellem Oel, welches beim Erkalten zu einer durchscheinenden weißen harten Masse gesteht. — Spez. Gew. 2.478 PLAYFAIR u. JOULE (vgl. oben).

Wärmetönung bei der Bildung aus K, H, O_2 und SO_2 = 206.020 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **3**, 236). Neutralisationswärme: $H_2SO_4 + KOH = H_2O + KHSO_4$ (alles fest) + 48.200 Kal.; desgl. alles gelöst: 14.6 Kal. BERTHELOT. $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$ + 16.64 Kal. THOMSEN, 15.20 Kal. (?) BERTHELOT. —

Löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption, aber beim Verdünnen der Lösung wird Wärme frei. BERTHELOT. — 1.07 T. (entsprechend 1 T. wasserfreiem Salz) lösen sich bei:

	0°	20°	40°	100°
in	2.95	2.08	1.59	0.88 T. Wasser, KREMERS;

Wärmeausdehnungskoeffizient wäßriger Lösungen:

Temp.	34 g im l	68 g im l	136 g im l
0—5	86	173	305
5—10	149	222	335
10—15	202	266	364
15—20	252	310	397
20—25	296	345	421
25—30	337	380	444
30—35	376	414	470
35—40	411	441	492

Forch (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 119.

Leitfähigkeit bei 20.8° 0.8229, bez. auf diejenige des KCl = 1. Chroustchoff. Einige Angaben über Leitfähigkeit bei Lenz (*Mém. Acad. St. Pétersburg,* [5] **26** Nr. 3).

Die gesättigte Lösung siedet bei 105° Griffith, 108° Kremers (*Pogg.* **92**, 497; *J. B.* **1855**, 294). Die Lösung in etwa $^1/_2$ T. kochendem Wasser erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Aus der Lösung in größeren Mengen heißen Wassers schießt beim Erkalten um so mehr neutrales schwefels. Salz an und es bleibt um so mehr freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit, je mehr das Wasser beträgt, bis zu einer gewissen Grenze. Geiger. Bei viel Wasser kann selbst ein Zusatz von viel Schwefelsäure zur heißen Lösung das Anschießen des gesättigten Salzes beim Erkalten nicht hindern. Graham (*Phil. Mag. J.* **6**, 331). Kaltes Wasser zieht viel Schwefelsäure und wenig Kali aus und hinterläßt gesättigtes Salz; die säulenförmigen Kristalle (auch die Blättchen, Marignac) werden daher durch kaltes Wasser getrübt. Auch kochender Alkohol entzieht den Kristallen fast nur Schwefelsäure und läßt sie trübe und minder sauer zurück. Geiger (*Mag. Pharm.* **9**, 251).

Das Salz schmeckt sehr sauer und rötet Lackmus. — Es wird unterhalb der Glühhitze nicht zersetzt, beim Glühen entwickelt es nach Gay-Lussac Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Sauerstoff und wird zu neutralem Sulfat. Trockenes Magnesiumsulfat oder Zinksulfat treiben aus dem geschmolzenen Salze Schwefelsäure aus, indem sie sich mit dem Kaliumsulfat zu Doppelsalzen vereinigen. Geschmolzenes Kochsalz in das schmelzende Salz gebracht, entwickelt sogleich Salzsäure. Mitscherlich (*Pogg.* **18**, 152 u. 173). Kohlenoxyd reduziert in der Glühhitze zu Kaliummonosulfid, wobei Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, keine Schwefelsäure, entweichen. K. Stammer (*Pogg.* **82**, 135; *J. B.* **1851**, 307). —

			Jacquelain.		Geiger.	
			α	β	α	β
K_2O	94.3	34.62	34.55	34.56	32.53	33.83
$2SO_3$	160.1	58.77	58.48	58.69	54.77	55.43
H_2O	18	6.61	6.97	6,75	12.70	10.74
$KH.O_2.SO_2$	272.4	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Kocht man das bei Darstellung von Salpetersäure bleibende Kaliumsulfat mit nur so viel Wasser, daß ein Teil des Salzes ungelöst bleibt, so gesteht die kochend filtrierte Flüssigkeit beim Erkalten zu einer talgartigen Masse, die nach dem Pressen grobkristallinisch erscheint und 29.60 % K_2O, 51.95 SO_3, 18.43 H_2O enthält (Rechn. 30.57; 51.92: 17.51). Aus der Lösung in heißem Wasser kristallisiert b. H. Rose (*Pogg.* **82**, 549; *J. B.* **1851**, 300).

γ) *Mit 11 Mol.* H_2O. — Eine wäßrige Bisulfatlösung wird bei gelinder Wärme derart verdampft, daß sie beim Erkalten eine vollständig feste Masse bildet. Aus dieser Masse effloresziert bei einer am besten unter

18^0 liegenden Temperatur im Laufe von Wochen oder Monaten das Salz mit 11 Mol. Wasser in Nadeln, welche sich bis vier cm über die Oberfläche erheben. Später zerfließen sie wieder. Schmelzpunkt 30^0, das Kristallwasser ist bei 100^0 vollständig, jedoch vorher schon teilweise entwichen. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 2, (1889) 728.

g) *Viertel-gesättigtes.* $K_2SO_4.3H_2SO_4$. — $KHSO_4.H_2SO_4$. — $KH_3(SO_4)_2$. — Die durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Kaliumsulfat mit nicht ganz 3 T. konz. Schwefelsäure erhaltene Masse gesteht beim Erkalten zu einem festen Kristallkuchen. C. SCHULTZ (*Pogg.* **133**, 137; *J. B.* **1868**, 153). Bringt man ein Körnchen desselben in die Lösung von 1 T. Kaliumsulfat in weniger als 5 T. konz. Schwefelsäure, so entstehen lange farblose glänzende Säulen des viertelgesättigten Salzes, wobei die Temperatur von 24 auf etwa 50^0 steigt. — Schmilzt bei etwa 95^0 und gesteht auch bei starkem Abkühlen nicht wieder, außer beim Eintragen eines Kristalls desselben Salzes. C. SCHULTZ. — Nach STORTENBEKER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **21**, 406) unter dem Mikroskop schräge Parallelogramme, Winkel ungefähr 45^0, mit schiefer Auslöschung. Auch große perlglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 61^0, welche LESCOEUR (*Compt. rend.* 78, 1044; *Ber.* 7, 653) durch Auflösen von neutralem Kaliumsulfat in heißer konz. Schwefelsäure erhielt, und denen er die Formel $K_2O,4SO_3,6H_2O$ erteilt, scheinen hierher zu gehören. Sie verlieren bei 235^0 Wasser.

			C. SCHULTZ.	LESCOUER.
K_2O	94.3	20.12	18.99	17.85
$4SO_3$	320.3	68.35	68.80	61.59
$3H_2O$	54	11.53	12.06	19.35
$K_2SO_4.3H_2SO_3$	468.6	100.00	99.85	98.79

L. *Pyroschwefelsaures Kalium.* — a) $K_2S_2O_7$. — 1. Man schmilzt 1 Mol. neutrales Kaliumsulfat mit 1 Mol. konz. Schwefelsäure (100 : 56.3) zusammen, bis die Masse in schwacher Glühhitze ruhig fließt. Die Bildung vollendet sich im Luftstrom noch unter 400^0. C. SCHULTZ. — 2. Man erhitzt saures Sulfat im Vakuum bei 260—320^0. BAUM (*D. R.-P.* 40696). — 3. Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich nicht bei gewöhnlichem Druck, H. ROSE, aber bei erhöhter Temperatur, C. SCHULTZ, mit neutralem Kaliumsulfat zu diesem Salz. BERTHELOT schmolz beides bei 180^0 im Kohlendioxydstrom zusammen. Nach SCHULZE (*Ber.* **17**, (1884) 2705), findet jedoch die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, und zwar unter so erheblicher Wärmeentwicklung, daß überschüssig angewandtes Schwefelsäureanhydrid ins Sieden gerät. — 4. Wird nach JACQUELAIN u. GEIGER neben Kaliumbisulfat nach S. 53 erhalten, C. SCHULTZ gelang diese Darstellung nicht. — 5. Beim Erhitzen von chlorsulfonsaurem Kalium mit Kaliumbisulfat ($KSO_3Cl + KHSO_4 = K_2S_2O_7 + HCl$), oder von neutralem Kaliumsulfat mit Chlorsulfonsäure, H. SCHIFF (*Ann. Pharm.* **126**, 167). — 6. Beim Erhitzen von Kaliumchlorid mit wasserfreier Schwefelsäure neben Pyrosulfurylchlorid. (s. d.) —

Feine Nadeln von 2.277 spez. Gew., nach JACQUELAIN bei 210^0, nach SCHULTZ erst über 300^0 schmelzend. — Das geschmolzene Salz erstarrt kristallinisch. SCHULZE. — Genau in der nötigen Menge heißen Wassers gelöst, schießt es nach JACQUELAIN beim Erkalten unverändert an, aber aus dieser Masse wittert in 4 Wochen beim Stehen an der Luft Kaliumbisulfat in Nadeln aus. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* **70**, 311). C. SCHULTZ (*Ber.* **4**, 110) vermochte Kaliumpyrosulfat nicht aus Wasser umzukristallisieren. — Bildet mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid Kaliumthiosulfat ($K_2S_2O_7 + KSH = K_2S_2O_3 + KHSO_4$), mit Natriumalkoholat äthylschwefelsaures Kalium. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 367). — Beim Auflösen in Wasser wird zuerst Wärme absorbiert, (1.19 Kal.) dann wird 5 bis 6 Minuten lang eine bemerkbare Menge Wärme frei, (0.58 Kal.) vielleicht weil sich das Salz zunächst als

solches löst und sich erst später mit Wasser zu Bisulfat vereinigt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 433). — $K_2SO_4 + SO_3 = K_2S_2O_7 + 13.0$ Kal. Bei der Bildung aus den Elementen: 236.6 Kal. Hydratationswärme $K_2S_2O_7 \rightarrow 2KHSO_4 = 4.30$ Kal.

	Nadeln.		JACQUELAIN.	BERTHELOT.	SCHULZE.
K_2O	94.3	37.07	37.00		
$2SO_3$	160.1	62.93	62.34	62.92	62.63
$K_2O.2SO_3$	254.4	100.00	99.34		

b) KHS_2O_7. — Kristallisiert aus der Lösung von a in stark rauchender Schwefelsäure in durchsichtigen Säulen, welche bei 168° schmelzen und strahlig erstarren. Raucht nicht an der Luft und zersetzt sich nicht im Luftstrom. C. SCHULTZ (*Dissertation*, Berlin **1868**, 36; *Ber.* **4**, 111).

			C. SCHULZE.
K_2O	94.3	21.79	20.50
$4SO_3$	320.3	74.04	74.96
H_2O	18	4.17	4.41
$K_2O,H_2O,4SO_3$	432.6	100.00	99.87

c) $K_2S_8O_{25} = K_2O.8SO_3$. — Man schmilzt in den einen Schenkel eines Knierohrs reines SO_3, in den anderen wasserfreies K_2SO_4 ein, vermischt diese dann und erhitzt langsam im Wasserbade. Es bilden sich zwei Schichten: aus der unteren kristallisieren beim Erkalten schön ausgebildete Prismen mit anscheinend rechtwinkliger Basis, von welchen man das flüssige Anhydrid abgießt und das Zuschmelzen, Erhitzen und Abgießen so lange wiederholt, bis die Verbindung rein ist. Schmilzt im Anhydrid bei ca. 80°, isoliert zersetzt es sich beim Siedepunkt des Anhydrids langsam in $K_2S_2O_7$ und SO_3. — K_2SO_4 nahm bei der Darstellung des Salzes zu um 76,78; 77.92; 77.31; 77.62 %. Theor. erforderlich: 76.29 %. WEBER (*Ber.* **17**, 2498).

M. *Perschwefelsaures Kalium.* $K_2S_2O_8$. — 1. Man fällt Ammoniumpersulfat mit Kaliumkarbonat. — 2. Man elektrolysiert mit Diaphragma eine gesättigte Lösung von Kaliumbisulfat an der Anode und verdünnte Schwefelsäure an der Kathode unter Anwendung eines Stromes von 3—3½ Amp. während mehrerer Tage. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 772). Auch ohne Diaphragma darstellbar, wenn man die Kathode über der Anode anbringt und letztere mit einer Lösung von höherem spez. Gew. umgibt. DEISSLER (*D. R.-P.* 105008). Am besten und ohne Vorsichtsmaßregeln gelingt die Darstellung direkt durch Elektrolyse ohne Diaphragma, wenn man den Elektrolyten Fluorverbindungen zusetzt. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg, *D. R.-P.* 155805. — Das Salz muß mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, besser wird es umkristallisiert indem man in heißem Wasser löst und rasch filtriert und kühlt. Kleine Prismen, beim langsamen Abkühlen große, tafelförmige Kristalle, manchmal lange Prismen; scheinbar asymmetrisch. Entwickelt beim Erhitzen SO_3 und O. Zersetzt sich in wäßriger Lösung im Laufe von Monaten unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von saurem Sulfat, in der Hitze verläuft die Zersetzung viel schneller. Die Lösung reagiert neutral, zersetzt sich sehr wenig bei Zugabe von metallischem Zink, jedoch in wenigen Tagen, wenn noch etwas Kupfersulfatlösung hinzugefügt wird. MARSHALL. — Zersetzt sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft in K_2SO_4,H_2SO_4 und ozonhaltigen O, ebenso durch Alkohol. VITALI (*Bull. Chim. Pharm.* **42**, 273). — Verdünnte wie wasserfreie Schwefelsäure wirken in gleicher Weise derart auf Persulfat ein, daß etwa ⅝ des vorhandenen aktiven Sauerstoffs in eine höhere Persäure, ⅜ in eine einfache Persäure verwandelt werden. BACH (*Ber.* **34**, 1520). — Gibt mit Chromat- oder Permanganatlösung kein Anzeichen für die Gegen-

wart von Wasserstoffsuperoxyd, gibt mit anderen Metallsalzen erst Niederschläge, wenn Zersetzung eingetreten ist, so mit Blei- und Baryumsalzen; wird mit Silbersalzen bald tintenfarbig und setzt dann Silberperoxyd ab. Kobalto-, Mangani, Ferro- und Nickelsalze werden bei Zugabe von Alkali oxydiert, aus Kaliumjodid wird allmählich Jod abgeschieden. Die Zersetzung beginnt bei ca. 100°, ist jedoch bei 250° noch nicht vollständig. — Kaliumpersulfat hat einen kühlend-salzigen Geschmack und einen eigentümlichen Nachgeschmack, frisch gereinigt riecht es nicht, nach einiger Zeit zeigt es eigentümlichen Geruch, nicht reines Salz riecht nach Ozon. Die Lösung gibt auf dem Wasserbade gleichfalls Ozon ab, ebenso das feste Salz beim Uebergießen mit konz. Schwefel- oder Salpetersäure, während sich mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt.

Ist nicht nur giftig für höhere Tiere, Bakterien und Infusorien, sondern schädigt auch chlorophyllhaltige Pflanzen schon in 0.01 %iger Lösung. SAWA (*Bull. Coll. Agric. Tokio*, **4**, 415).

Leitfähigkeit in Wasser:

v	64	128	256	512	1024	
μ	125.0	130.0	135.6	139.0	140.7	$\Delta = 15.7$.

100 T. Wasser von 0° lösen 1.76 T. MARSHALL (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 772). Löslich in 20 T. Wasser. — Lösungen des nicht reinen Salzes fluoreszieren blau. VITALI. — Lösungswärme 14.36 Kal. Bildungswärme $S_2 + O_8 + K_2$ + Wasser $= K_2S_2O_{8\,gelöst}$ . . . 381.9 Kal. $S_2 + O_8 + K_2 = K_2S_2O_{8\,fest}$ . . . 396.3 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **114**, 875; *Bull. soc. chim.* [3] **7**, 417; *Ann. Chim. Phys.* [6] **26**, 526). — Aus der Gefrierpunktserniedrigung ergaben sich für das Molekulargewicht Werte, welche zwischen 99 und 108 schwanken. MOELLER (*Z. physik. Chem.* **12**, 554). —

Asymmetrisch, teils prismatisch nach der Vertikalachse, teils tafelförmig nach dem Brachypinakoid (010). Fast ausnahmslos Durchwachsungszwillinge, Zwillingsebene (010). Zuweilen auch Vierlinge. a : b : c = 0.57564 : 1 : 0.57446. A = 81°25'; B = 94°7'; C = 90°39'. α = 81°21'; β = 94°15½'; γ = 91°16'. Beobachtet: (100), (010), (001), (110), (1$\bar{1}$0), (011), (1$\bar{1}$1), $\bar{1}\bar{1}$1), (2$\bar{1}$2) Gemessen: (100) : (010) = *89°21'; (100) : (001) = *85°53'; (0$\bar{1}$0) : (001) = *81°25'; (010) : (110) = *59°23'; (010 : (011) = *66°48'; (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = 60°25'; (001) : (110) = 82°10'; (011) : (100) = 85°53'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 90°45'; (011) : (1$\bar{1}$0) = 98° ca.; (0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 61°25'; (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 48°23'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 53°2'; (010) : (1$\bar{1}$1) = 63°49'; (001) : (1$\bar{1}$1) = 44°11'; (100) : (1$\bar{1}$1) = 49°18'; (0$\bar{1}$0) : (2$\bar{1}$2) = 73°31'; (100) : (2$\bar{1}$2) = 45°17'. Berechnet: (011) : (110) = 74°58'; (001) : (2$\bar{1}$2) = 42°26'. FOCK (*Z. Krist.* **22**, (1894) 29). —

Die Analyse ergab K_2SO_4 64.2; SO_4 35.5, Peroxydsauerstoff 5.96. Rechn. 64.4; 35.6; 5.92. MARSHALL.

Analyt. Best. der Persulfate: LE BLANK u. ECKARDT (*Z. Elektrochem.* **5**, 355), MONDOLFO (*Chem. Ztg.* **23**, 699), NAMIAS (*L'Oriso* **23**, 218), PETERS u. MOODY (*Z. anorg. Chem.* **29**, 326; *Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 367), TARUGI (*Gaz. chim.* **32**, II (1903) 338), MARIE u. BUNET (*Bull. Soc.* (Paris) [3] **29**, (1903) 930), PAUNAIN (*Gaz. chim.* **34**, I (1904) 500).

N. *Thioschwefelsaures Kalium. Unterschwefligsaures Kalium.* $K_2S_2O_3$. — *Bildung.* Beim Einwirken von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf Kaliumhydrosulfat. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 367). Vgl. L. — 1. Man gießt eine heiße Lösung von Kaliumbichromat in kleinen Anteilen in eine gleichfalls heiße Lösung von Kalischwefelleber, wobei man mit jedem neuen Zusatz wartet, bis der Niederschlag rein grün geworden ist. Fügt man umgekehrt die Schwefelleber zu Kaliumchromat, so entsteht statt des Thiosulfats Sulfat. Die vom Chromoxyd abfiltrierte Flüssigkeit bei 30° abgedampft, liefert zuerst das prismatische Salz b; die Mutterlauge setzt beim Schütteln viele Kristallkörner ab, welche in warmem Wasser gelöst beim Erkalten das wasserreichere oktaedrische Salz liefern. KESSLER (*Pogg.* **74**, 274; *J. B.* **1847** u. **1848**, 367). Aehnlich verfährt schon DÖPPING (*Ann.* **46**, 172). — 2. Man setzt alkoholisches Kaliumtrisulfid in einer lose verschlossenen Flasche der Luft aus, wobei Kaliumthiosulfat auskristallisiert. Durch Waschen mit Alkohol vom Kaliumsulfid zu befreien. BERZELIUS. —

3. Man kocht die konz. Lösung von Kaliumsulfit mit Schwefel. Auch hierbei werden beide Arten von Kristallen erhalten. KESSLER. — 4. Man erhitzt ein trockenes Gemenge von Kaliumsulfit und Schwefel, besser von Kaliumbisulfit, Kaliumbikarbonat und Schwefel auf 120—130°. SIDLER (*D. R.-P.* 81347; *D. R.-P.* 84240). —

Löst sich nicht in Alkohol. Lösungswärme (im Vakuum getrocknet) in 90 T. Wasser von 10°: —4.98 Kal. Bildungswärme $K_{2 fest} + S_{2 fest} + O_{3 gasf.} = K_2S_2O_{3 fest} + 266.48$ Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 146). — Spez. Wärme des wasserfreien Salzes zwischen 20 und 100° = 0.197. PAPE (*Pogg.* **139**, 224). Nicht entwässert zersetzt es sich bereits bei raschem Erhitzen auf 200°. — Löst sich sehr leicht unter starker Kälteerzeugung in Wasser, die Lösung zersetzt sich auch beim Stehen an der Luft nicht. KESSLER. Setzt man zu der Lösung einen großen Ueberschuß von schwefliger Säure, so erhält man keinen Niederschlag von Schwefel, sondern eine gelbe Flüssigkeit, welche freie unterschweflige Säure enthalten soll. Setzt man aber weniger schweflige Säure hinzu, so fällt Schwefel aus und die Lösung enthält Tri-, Tetra- und Pentathionat. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 169). — Natriumamalgam reduziert es teilweise zu Sulfid. SPRING (*Ber.* **7**, 1161). — Wird von verdünnter Essigsäure nicht zersetzt. E. MATHIEU-PLESSY (*Compt. rend.* **101**, 59).

a) *Mit* $^1/_3$ *Mol.* H_2O. — Sehr dünne vierseitige Prismen. KESSLER. Schmeckt kühlend, hinterher bitter. KIRCHHOFF. — Längliche, meist sehr dünne Kristalle stets an einem Ende aufgewachsen. Spez. Gew. 2.230, Molekularvolum 87.8, Monosymmetrisch. a : b : c = 1.5510 : 1 : 1.2905. Beobachtete Flächen: (001), (110), (201), $(\bar{1}01)$, $(\bar{2}01)$. Gemessen: $(110):(1\bar{1}0)$ = *66°8'; (001):(110) = 94°30'; (001):(100) = *98°; (100):(201) = 151° (ca.); $(\bar{2}01)$:(001) = *115°; $(001):(\bar{1}01)$ = 137°15'. Berechnet: (001):(201) = 126°46'; $(\bar{1}01)$:(110) = 108°14'. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, 154). — FOCK u. KLÜSS (*Ber.* **22**, (1889) 3096), beschreiben die Kristalle als 10 mm lange und 5 mm breite Individuen, infolge Vorherrschens von Basis und Orthodoma von prismatischem Habitus, manchmal auch tafelförmig nach der Basis. Ihre Messungen ergaben: a : b : c = 1.5517 : 1 : 1.2142. (100):(001) = 81°20'; $(110):(\bar{1}11)$ = 66°12'; $(001):(\bar{1}01)$ = 41°15'; (110):(001) = 85°20'; $(\bar{1}10):(\bar{1}01)$ = 72°46'; $(\bar{1}00)$:(201) = ca. 34½°; (100):(201) = ca. 29½°; $(\bar{1}01):(\bar{2}01)$ = ca. 64°. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 152).

	Gepreßt.		RAMMELSBERG.	KESSLER.	WYROUBOFF.	FOCK u. KLÜSS.
$3K_2O$	282.4	47.98	47.71	47.60	47.69	47.75
$3S_2O_2$	288.2	48.96	49.48	49.29	48.93	48.79
H_2O	18	3.06	3.10	4.20	3.25	—
$3K_2S_2O_3,H_2O$	588.6	100.00	100.29	101.09	99.87	

RAMMELSBERG's Salz war 24 Stunden über konz. Schwefelsäure getrocknet.

b) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Sechsseitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen oder feine glänzende Nadeln, von DÖPPING mit Hilfe von Kaliummonochromat und Schwefelleber dargestellt, enthielten gepreßt oder über konz. Schwefelsäure getrocknet 45.15 % K_2O, 8.59 H_2O (Rechn. 45.25; 8.63). Sie verlieren ihr Wasser bei 100°, schneller bei 150 bis 160°. KESSLER erhielt dieses Salz nicht. —

c) *Mit* $^5/_3$ *Mol.* H_2O. — Große glänzende Rhomboeder, welche über konz. Schwefelsäure oder bei 40° verwittern. Luftbeständig. KESSLER. Auch dieses Salz verliert sein Kristallwasser bei 100°. DÖPPING. — Bis 1½ cm große abgestumpfte Pyramiden, rhombisch, hemimorph? a : b : c = 0.8229 : 1 : 1.4372. Beobachtete Formen: (001), (111), (331), (335), (337). Gemessen: $(111):(1\bar{1}1)$ = 71°4'; (111):(001) = 66°9'; (331):(001) = 81°40'; $(331):(3\bar{3}1)$ = 77°55'; (335):(001) = 53°41'; $(335):(3\bar{3}5)$ = 61°27'; (337):(001) = 44°15'; $(337):(3\bar{3}7)$ = 52°36'; $(331):(\bar{1}11)$ = 96°39'; [illegible] = 80°33'. Berechnet: $(111):(\bar{1}11)$ = 89°52'; $(331):(\bar{3}31)$ = 99°38' [illegible] = 65°2'; $(335):(\bar{1}11)$ = 84°22'. FOCK u. KLÜSS [illegible] soc. franç. minér. **13**, (1890) 152). — Lösu[illegible] LOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 468). F[illegible] gefunden.

	d.		DÖPPING.	KESSLER.
$3K_2O$	282.4	42.75	42.42	42.84
$3S_2O_2$	288.2	43.63		43.83
$5H_2O$	90	13.62	13.23	13.43
$3K_2S_2O_3,5H_2O$	660.6	100.00		100.10

DÖPPING gab für c die Formel $2K_2S_2O_3$, $3H_2O$. PLESSY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **11**, 184) erwähnt noch Kristalle mit 2 Mol. Wasser.

d) *Wasserfrei.* Das entwässerte Kaliumthiosulfat verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen [bei 220 bis 225°, C. PAPE (*Pogg.* **122**, 408; *J. B.* **1864**, 57)] ohne Gewichtsverlust in ein Gemenge von 1 Mol. Kaliumpentasulfid und 3 Mol. Kaliumsulfat, nur falls es nicht völlig entwässert war, entwickelt sich etwas Schwefel. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, 296). Beginnt sich bei 400° zu zersetzen, ist bei 470° gänzlich zersetzt gemäß der Gleichung $4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5$.

O. *Dithionsaures Kalium, Unterschwefelsaures Kalium,* $K_2S_2O_6$. Digeriert man eine warme Lösung von Kaliumbisulfit mit Bleidioxyd, so werden Kaliumdithionat und -sulfat gebildet. RATHKE (*Ann.* **161**, 171). — 1. Man fällt Calciumdithionat bei Siedhitze mit Kaliumkarbonat, Baryumdithionat durch Kaliumkarbonat oder -sulfat, oder Mangandithionat durch Kaliumhydroxyd, filtriert und dampft ab. — 2. Man kocht eine Lösung von Kaliumsulfit mit Braunstein, filtriert und dampft ein, v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **80**, 1860, 229). — Wasserhelle Kristalle des hexagonalen Systems, von prismatischem Habitus durch Vorherrschen der Zone der Hauptachse. HEEREN (*Pogg* **7**, 72) hielt sie, vielleicht durch ungleiche Ausdehnung gleichwertiger Flächen dazu veranlaßt, für rhombisch. Fig. 7. Danach liegen in der Zone der Hauptachse die Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$ (a), ∞P$\breve{\infty}$ (b), so wie die Prismen ∞P (p), ∞P$\breve{3}$ (s). Außerdem die Pyramide P (o), das Brachydoma 2P$\breve{\infty}$ (q) und das basische Pinakoid (c). Letzteres nimmt bisweilen eine größere Ausdehnung an. — p : p = *119°54′; s : s = 59°54′; q : q (oben) 106°40′; q : c = 143°20′; o : o = 145°10′, 117°48′ (Polkanten), *73°18′ (Mittelkante); o : q = 145°14′; o : c = 143°21′. Sprechen indes schon diese Zahlen dafür, daß das Salz hexagonal ist, so noch mehr die Beobachtung von PAPE, der dasselbe zirkularpolarisierend fand.

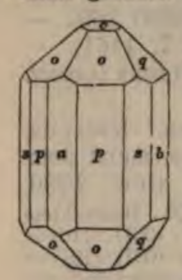


Fig. 7.

Aus derselben Lösung scheiden sich Kristalle zweierlei Art aus, die Polarisationsebene rechts oder in gleicher Stärke links drehend, etwa $^1/_3$ so stark wie Quarz; ihre Lösung ist optisch inaktiv. C. PAPE (*Pogg.* **139**, 224). E. BICHAT (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, 436). Nach GROTH (*Jahresb.* **188**, 272) trimorph. Optische Eigenschaften: TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Vidensk. Selsk. Skr.* [5] **9**, 661). Spez. Gew. 2.277. TOPSÖE, 2.2800 Molekularvolumen 104.64. HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 292). —

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	$\mu\infty$	Δ
μ	121.4	128.9	135.3	140.2	144.8	148.0	154.1	26.6

Spez. Refraktion der wäßrigen Lösung für Natriumlicht bei 20° : r = 0.2108, r^2 = 0.1246. Molekularrefraktion desgl.: R = 50.25, R^2 = 28.71. Spez. Gew. der Lösung:

Gew. Proz. gelöst. Salz	Konzentrat. pro g-Aeq. in l	Spez. Gew. bez. auf Wasser v. 20°	Molekular-volumen	
5.618	2.043	1.03860	80.685	
3.003	3.890	1.02045	79.284	
1.183	9.992	1.00804	77.728	HERTLEIN.

Lösungswärme —13.01 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **2**, 259; **3**, 191; **3**, 236). Neutralisationswärme $2KOH_{Lös.} + H_2S_2O_{6\,Lös.} = K_2S_2O_{6\,Lös.} +$ 27.07 Kal. Bildungswärme aus den Elementen 415.720 Kal., THOMSEN 411.400 Kal. BERTHELOT (*C.-B.* **1883**, 164).

Sie schmecken rein bitter, sind luftbeständig, verknistern in der Hitze

ıd hinterlassen Kaliumsulfat. Sie lösen sich in 16.5 T. Wasser von 16° ı 1.58 T. kochendem Wasser, nicht in Alkohol. HEEREN.

	Kristalle.		HEEREN.
K_2O	94.3	39.55	39.86
S_2O_5	144.1	60.45	58.75
$K_2S_2O_6$	238.4	100.00	98.61

P. *Trithionsaures Kalium* $K_2S_3O_6$. — Darstellung und Zersetzung vgl. *Trithionure.* 1. Eine gesättigte Lösung von neutralem Kaliumsulfit erwärmt sich im Eintropfen von Chlorschwefel (SCl_2 oder S_2Cl_2) und scheidet beim rkalten Kristalle von Kaliumtrithionat ab. In der Mutterlauge bleibt durch lkohol fällbares Kaliumthiosulfat. W. SPRING (*Ber.* **6**, 1108). — 2. Man läßt zu 200 ccm ner bei 30° gesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat etwa 20 ccm konntrierte schweflige Säure zufließen und wiederholt dies alle Stunden. ach einiger Zeit, zweckmäßig beim Aufbewahren in der Kälte, setzt sich n Boden ein Kristallkuchen von Trithionat ab, welcher zur Reinigung —3 mal aus lauwarmem Wasser umkristallisiert wird. HERTLEIN. — pez. Gew. 2.3036—2.3044; Molekularvolum 117.39. HERTEIN. — Rhombisch, von prismatischem Habitus nach der auptachse. Fig. 8. DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.*] **3**, 354). RAMMELSBERG (*Neueste Forschungen*, Leipzig 1857, 27). rsterer beobachtete die Prismen ∞P (p), ∞P2̆ (m); das Brachydoma ∞̆ (q) und die Brachypyramide 2P2̆, letztere schmal und gekrümmt. etzterer das Prisma m, mit den beiden Pinakoiden ∞P∞̆ und ∞P∞̄, n denen das erstere sehr vorherrschend den Kristallen tafelförmigen abitus verleiht; außerdem das Doma q. Er fand : m : m = 38°35'; : ∞P∞̆ = 160°16'; m : ∞P∞̄ = 100°50'; q : q = 134°13'; ∞P∞̆ : q 90°. Dagegen behauptet RATHKE (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 35) den onoklinen Charakter dieses Salzes. Nach seiner Deutung wären die ächen q etwa als Prismen aufzufassen, die Flächen m, ∞P∞̄, ∞P∞̆ Flächen aus der Zone der Orthodiagonale und die Kristalle würden njenigen des selentrithionsauren Kaliums ähnlich. RATHKE hat aber ine Messungen angestellt. Rhomb. Nadeln BAKER (*Chem. N.* **36**, 203).



Fig. 8.

Lösungswärme —13.15 Kal., THOMSEN (*Thermochem. Untersuch.* **3**, 236). 13.02 BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 443). Bildungswärme $_{2\ fest} + S_{3\ fest} + O_{6\ gasf.} = K_2S_3O_{6\ fest} + 406.80$ Kal. THOMSEN, mit ktaëdrischem Schwefel: 416 Kal. BERTHELOT. Reaktionswärme bei der inwirkung von Brom: $K_2S_3O_{6\ Lös.} + 8\ Br_{Lös.\ in\ KBr} + 6H_2O = 3KBr_{Lös.}$ $+ 3H_2SO_{4\ Lös.} + 6HBr_{Lös.} + 74.700$ Kal. bei 10°. Bei der Einwirkung on KOH: $2K_2S_3O_{6\ Lös.} + 6KOH_{Lös.} = K_2S_2O_{3\ Lös.} + 4K_2SO_{3\ Lös.} + 3H_2O$ $+ 18.500$ Kal. BERTHELOT. —

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
μ	114.4	121.0	129.0	133.7	137.9	140.8	26.4 HERTLEIN.

Spez. Refraktion der wäßrigen Lösung für Natriumlicht bei 20° : r = 0.2392, $r^2 = 0.1401$, Molekularrefraktion desgl. $R = 64.69$, $R^2 = 38.15$. pez. Gew. der Lösung:

Gew. Proz. gelöst. Salz	Konzentr. pro g-Aeq. in l	Spez. Gew. bez. auf Wasser v. 20°	Molekular-volumen
11.989	1.043	1.08134	101.000
6.396	2.028	1.04234	98.683
3.281	4.035	1.02148	97.132
1.326	10.110	1.00868	94.942 HERTLEIN.

Von salzig bitterem Geschmack, luftbeständig, neutral. Löst sich icht in Wasser, die Lösung zersetzt sich um so schn [illegible] r die emperatur. Löst sich nicht in Alkohol. [illegible] ER *Pogg.* **74**, 270). — Zersetzt sich be[illegible]

in Sulfat, schweflige Säure und Schwefel, welch' letzterer in statu nascendi sich mit Trithionat zu Tetra-, später zu Penthathionat vereinigt. DEBUS (*Ann.* 244, (1888) 126. —

	Kristalle.		LANGLOIS.		Ueber H_2SO_4.		KESSLER.
K_2O,SO_3	174.3	64.45	64.36	K_2O	94.3	34.84	34.71
S	32.1	11.86	11.88	3S	96.2	35.58	35.69
SO_2	64.1	23.69	23.76	5O	80	29.58	29.70
$K_2S_3O_6$	270.5	100.00	100.00	$K_2S_3O_6$	270.5	100.00	100.00

Q. *Tetrathionsaures Kalium* $K_2S_4O_6$. — 1. Man fügt zu einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat tropfenweise eine gesättigte Lösung von Jod in Kaliumjodid, indem man jedesmal Entfärbung abwartet und gut kühlt. Das schwerer lösliche Tetrathionat fällt aus. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser bei einer Temperatur unter 40°, besser durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol. KESSLER (*Pogg.* 74, 254; *J. B.* 1847 u. 1848, 375). HERTLEIN (*Z. physik. Chem.* 19, (1896), 289). Oder es wird durch Waschen mit absolutem Alkohol vom Kaliumjodid befreit, durch Auflösen in warmem Wasser, Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Schwefel und Zumischen von Alkohol, so lange sich der entstehende Niederschlag noch löst, beim Erkalten in großen Kristallen erhalten. In der Mutterlauge bleibt Kaliumtrithionat, welches beim Einengen oder Fällen mit mehr Alkohol und Aether kristallisiert. — 2. Man fügt eine Lösung von Tetrathionsäure zu alkoholischem Kaliumacetat, wobei sich das Salz als feinkörniger Niederschlag abscheidet. — 3. Fügt man eine Lösung von Pentathionsäure von 1.32 spez. Gew. zu einer Lösung von Kaliumacetat in Alkohol von 96 %, so liefert der mit Alkohol gewaschene Niederschlag nach (1) umkristallisiert, wobei Schwefel zurückbleibt, Kristalle von den Eigenschaften des Kaliumtetrathionats. KESSLER. — 4. Siehe unter R. — Große, glänzende, tafelförmige Kristalle. Monosymmetrisch. a : b : c = 0.9285 : 1 : 1.264. RAMMELSBERG (*Kryst. Phys. Chem.* I 495). Beobachtete Formen: (100), (103), (110), (133), (111), ($\bar{1}$11). Gemessen: (110) : (1$\bar{1}$0) = 84°3; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$$\bar{1}$1) = 78°31'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00) = 53°36'; (133) : (100) = 81°7'; (103) : (100) = 75°55'; (111) : ($\bar{1}$11) = 77°48'. FOCK u. KLÜSS (*Ber.* 23, (1890) 2429). RAMMELSBERG (*Neueste Forschungen*, Leipzig 1857, 28; *J. B.* 1857, 136) hatte diese Kristalle als pentathionsaures Kalium beschrieben. Werte, die von den obigen um einige Minuten differieren und das Achsenverhältnis a : b : c = 0.9285 : 1 : 1.2642, sowie β = 78°28' gibt FOCK in *Z. Kryst.* 19, (1891) 236. Spez. Gew. 2.2962—2.2965; Molekularvolum 131.74. HERTLEIN. —

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	$\mu\infty$	Δ
μ	109.7	115.8	121.3	126.2	130.3	132.0	138.0	22.3

Spez. Refraktion der wäßrigen Lösung für Natriumlicht bei 20° r = 0.2625; r^2 = 0.1543. Molekularrefraktion desgl.: R = 79.40, R^2 = 46.68. Lösungskonstanten:

Gew. Proz. gelöst. Salz:	Konzentr. pro Grammaeq. in l	Spez. Gew. bez. auf Wasser bei 20°	Molekularvolum
13.187	1.055	1.08671	119.47
7.142	2.026	1.04560	117.78
3.725	3.968	1.02341	116.76
1.519	9.861	1.00950	115.17 HERTLEIN.

Lösungswärme —12.46 Kal. Bildungswärme (alles fest) = 395.2 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* 2, 264; 3, 236).

Haltbar, außer wenn die Kristalle noch Mutterlauge einschließen, welche sich dann in Schwefel und Kaliumtrithionat zerlegt. KESSLER. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in wäßriger Lösung in Tri- Pentathionat, Sulfat und schweflige Säure. DEBUS (*Ann.* 244, (188 Wird von Kaliumamalgam zunächst zu Thiosulfat, dann zu Su LEWES (*J. Chem. Soc.* 41, 300). —

	Ueber H_2SO_4		Kessler.	Nach (3).
K_2O	94.3	31.16	31.11	30.90
4S	128.3	42.39	42.54	43.17
5O	80	26.45	26.60	
$K_2S_4O_6$	302.6	100.00	100.25	

R. *Pentathionsaures Kalium.* $K_2S_5O_6 + 1.5H_2O$. — Dargestellt von Curtius u. Henkel durch Neutralisation Wackenroder'scher Flüssigkeit und fraktionierte Kristallisation, bei welcher zuerst Tetrathionat erhalten wird. (*J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 225; [2] **37**, (1888) 137). Nach ihren Angaben mit 0.1 und 2 Mol. H_2O. Nach Lewes (*Chem. N.* **43**, 41; *J. Chem. Soc.* **39**, 68) mit 1 und 2 Mol. H_2O. Nach Shaw (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 351) mit 1 Mol. H_2O. — Alle Methoden zur Darstellung, welche auf Neutralisation der freien Säure durch Kaliumhydroxyd beruhen, liefern sehr schlechte Ausbeuten, da ein örtlicher Ueberschuß von Alkali sofort Zersetzung des Pentathionats zur Folge hat. S. z. B. Ludwig (*J. Chem. Soc.* **39**, 68; **41**, 300). *Darstellung.* Man leitet in einen Liter einer fast gesättigten Lösung von SO_2 während 10 Tagen je zwei Stunden einen langsamen Strom von H_2S, konzentriert die so erhaltene Wackenroder'sche Flüssigkeit bei 35° auf dem Wasserbade und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab. Die bis zum spez. Gew. 1.241 konz. Flüssigkeit enthält 33 % S_5O_5 und wird mit der berechneten Menge Kaliumacetat versetzt und auf einem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird bei 45° in 30 ccm 1 %iger Schwefelsäure gelöst und im Exsikkator verdampft, wobei zuerst Tetrathionat, dann Pentathionat auskristallisiert, welches durch Auslesen rein erhalten wird. Fock u. Klüss (*Ber.* **23**, (1890) 2431). Die Trennung vom Tetrathionat gelingt bequemer durch Behandeln der Kristallmischung mit einer Flüssigkeit vom spez. Gew. 2.2, dargestellt aus Xylol und Bromoform, in welcher das Tetrathionat untersinkt, während das Pentathionat darauf schwimmt. Hertlein (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 295). — 2. 72 g Tetrathionsaures Kalium werden bei 20° in 240 ccm Wasser und 4 g Schwefelsäure gelöst, dann eine Stunde lang ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, worauf, wenn die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst überlassen wird, der Schwefelwasserstoffgeruch verschwindet und bei freiwilliger Verdunstung zuerst wieder Tetrathionat, dann Pentathionat sich ausscheidet. Debus (*Ann.* **244**, (1888) 129). — Rhombisch, meist prismatisch nach der Vertikalachse, bis $2^1/_2$ mm lang und 1 mm dick. Primäre Prismenflächen und Domen herrschen vor. Debus, Fock u. Klüss (*Ber.* **23**, (1890) 2431). Der von Rammelsberg (*Kryst. Phys. Chem.* I **495**), als pentathionsaures Kalium beschriebene Körper war der Kristallform nach tetrathionsaures Kalium. Fock u. Klüss. a : b : c = 0.4564 : 1 : 0.3051. Beobachtete Formen: (010), (001), (110), (130), (011), (221), (241). Gemessen: (010) : (110) = *65°28'; (010) : (011) = *73°2'; (010) : (130) = 36°9'; (011) : (110) = 82°57'; (011) : (130) = 76°15'; (221) : (110) = 34°20'; (221) : (010) = 69°49'; (241) : ($\bar{2}$41) = 122°6'; (241) : (010) = 53°51'; (241) : (110) = 33°27'; (221) : (011) = 50°57'; (221) : (0$\bar{1}$1) = 73°45'; (241) : (011) = 50°36'; (241) : (0$\bar{1}$1) = 64°27'. Berechnet: (221) : ($\bar{2}$21) = 97°32'; (221) : (1$\bar{1}$0) = 57°13'; (241) : ($\bar{2}$41) = 80°33'; (241) : ($\bar{1}$10) = 69°56'. Fock u. Klüss. Auch Fock (*Z. Krist.* **19**, (1891) 239). Spez. Gew. 2.1120—2.1126; Molekularvolum 171.19. Hertlein.

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	Δ	
μ	106.2	112.3	117.7	122.2	125.7	129.3	23.1	Hertlein.

Spez. Refraktion der Lösung für Natriumlicht bei 20°: r = 0.2837; r^2 = 0.1665. Molekularrefraktion desgl. R = 94.92, R^2 = 55.73. Hertlein.

Lösungskonstanten:

Gew.-Proz. gelöst. Salz	Konz. pro gr-Aeq. in l	D bez. auf H_2O bei 20°	Molekularvolum
14.199	1.081	1.09025	139.53
7.723	2.068	1.04740	138.51
4.082	3.999	1.02467	137.25
1.671	9.911	1.01002	135.95 Hertlein.

Wärmetönung bei der Bildung der wäßrigen Lösung aus den Ele-

menten: 203.500 Kal. Bei der Oxydation durch Brom 19.500 Kal. Dieselbe verläuft nach der Gleichung: $K_2S_5O_6 + 10Br_2 + 14H_2O = 5H_2SO_4 + 2KBr + 18HBr$. Bei der Reaktion mit KOH 24.100 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 458, 472). —

Infolge des eingeschlossenen Wassers zersetzen sich die Kristalle mit der Zeit und gehen in einigen Monaten in eine gelbe, breiartige Masse über. Pulvert man sie jedoch und wäscht das Pulver mit Alkohol, so sind sie über Schwefelsäure jahrelang haltbar. Aus Wasser von 50°, besonders bei Zusatz von etwas Schwefelsäure, umkristallisierbar. Zeigt immer denselben Wassergehalt, nicht, wie LEWES u. SHAW (*J. Chem. Soc.* **43**, 351), angeben, einen wechselnden; liefert beim Glühen nur Sulfat. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Schwefel, was durch Zugabe von Chorwasserstoff- oder Schwefelsäure verhindert, durch Essigsäure verzögert wird. Kann in 10%iger Lösung längere Zeit unzersetzt gekocht werden, schließlich wird Schwefel und Schwefelwasserstoff abgespalten. Umsetzung mit KOH: $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 5K_2S_2O_3 + 3H_2O$. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 458, 472). $= 2K_2S_2O_3 + 3K_2SO_3 + 3H_2O + 3S$. TAKAMATSU u. SMITH (*J. Chem. Soc.* **4**, (1882) 162). $= 3K_2S_2O_3 + 2S + 2K_2SO_3 + 3H_2O$, LEWES (*J. Chem. Soc.* **39**, (1881) 68; **41**, (1882) 300). Schwärzt Silber- und Kupferblech, entfärbt Jodlösung erst nach 24 Stunden, wird, mit Platinschwarz geschüttelt, sofort sauer und enthält dann Schwefelsäure, ohne daß sich Schwefel abscheidet. Permanganat bringt einen kaffeebraunen Niederschlag hervor. — Bei monatelangem Stehen in wäßriger Lösung ist unter Abscheidung von Schwefel Tetrathionat entstanden. DEBUS. —

			FOCK u. KLÜSS.	DEBUS.
$2K_2O$	188	26.04	26.02	26.06
$2S_5$	320	44.32	44.53	44.37
$2O_5$	160	22.16	—	—
$3H_2O$	54	7.48	—	7.82
$2K_2O.2S_5O_5 + 3H_2O$	722	100.00		

S. *Hexathionsaures Kalium.* — $K_2S_6O_6 + 1^1/_2\ H_2O$. — Die von der Darstellung des Pentathionats erhaltene Mutterlauge ergibt bei weiterem Eindunsten zunächst noch denselben Körper, dann Hexathionat. Dasselbe ist meist mit Schwefel gemengt, von dem es mechanisch getrennt werden kann. Gelbe, warzenförmige, nicht kristallinische Krusten, vollkommen klar in Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich, selbst bei Anwesenheit von Säure, zum Teil unter Abscheidung von Schwefel; sie unterscheidet sich von der des Pentathionats durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, welches darin einen reichlichen Niederschlag von Schwefel erzeugt. Noch viel leichter zersetzbar als Pentathionat. Die klare Lösung scheidet immer sehr wenig Schwefel ab, dessen Menge sich mit der Zeit nicht vermehrt, doch tritt nach dem Filtrieren die Schwefelabscheidung sofort wieder ein. DEBUS (*Ann.* **244**, (1888) 110).

		DEBUS.
2K	19.84	20.25
6S	48.85	49.69
6O	24.42	23.40
$1.5H_2O$	6.87	6.63
$K_2S_6O_6.1.5H_2O$	99.98	99.97

Kalium, Stickstoff und Schwefel.

Gründe für die hier erfolgte Einteilung. Vgl. Bd. I.

A. *Nitrilosulfonsaures Kalium.* $N(SO_3K)_3$. — *Sulfammonsaures Kalium von* FREMY, *Trisulfammonsaures Kalium von* CLAUS, *identisch auch mit dem Tetrasulfammon-*

sauren Kalium von Claus u. Koch. Bildet sich beim Vermischen von Kaliumnitrit und -sulfit oder bei raschem Einleiten von Schwefeldioxyd in eine mäßig verdünnte Lösung von Kaliumnitrit. Auch durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf die Kaliumsalze anderer Schwefelstickstoffsäuren, nicht aber auf trisulfooxyazosaures Kalium (s. K) wird nitrilosulfonsaures Kalium erhalten. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 408). Hinreichend lange fortgesetztes Einleiten von Schwefeldioxyd in eine verdünnte alkalische Lösung von Kaliumnitrit erzeugt als Endprodukt nur nitrilosulfonsaures Kalium, in welches Salz also die ursprünglich entstandenen Produkte sämtlich übergeführt werden. Claus. — Es wird aus der Lösung von nitrilosulfonsaurem Ammonium durch Kaliumsalze in schönen perlglänzenden Nadeln gefällt. Fremy. — Zur Darstellung neutralisiert man die Lösung von 100 g KOH in 200 ccm H_2O mit SO_2 und vermischt mit 25 g KNO_2, in 100 ccm H_2O gelöst. Das Gemisch gesteht nach wenigen Minuten zum Kristallbrei, den man unabfiltriert eine Stunde stehen läßt. Darauf erwärmt man die stark alkalisch gewordene Flüssigkeit, nötigenfalls unter Zusatz von Wasser bis zur Lösung des zuerst gebildeten Kristallbreies und läßt erkalten. Claus u. Koch (*Ann.* **152**, 336; *J. B.* **1869**, 230). — Durch sofortiges Abfiltrieren glaubten Claus u. Koch das sog. tetrasulfammonsaure Kalium, $K_4S_4O_{12}NH$, erhalten zu haben. Dieser Körper enthielt bei 120° getrocknet 32.50 % K, 3.00 % N, 25.20 % S. (Rechn. 31.82 K, 2.84 N, 26.10 S.) Es lag jedoch nur verunreinigtes Nitrilosulfonat vor. —

Weiße feine glänzende Nadeln, Fremy, oft 6 bis 9 mm lang, Claus. — Rhombisch, a : b : c = 0.8156 : 1 : ?. Beobachtete Formen a = (100), m = (110), n = (120). a : m = 39°12', a : n = ca. 58°. Raschig (*Ann.* **241**, 169); Fock (*Z. Krist.* **14**, (1888) 534). In Lösung geschmacklos und neutral. Fremy. Die Kristalle verlieren neben konz. Schwefelsäure im Vakuum einen Teil, bei 100 bis 110 alles Kristallwasser (gef. 8.48 bis 9.2 %; Rechn. für 2 Mol. H_2O 8.8), bei längerem Erwärmen, namentlich auf höhere Temperatur nehmen sie rasch mehrere Prozente Sauerstoff auf und geben dann an Wasser Kaliumsulfat ab. Daher verloren Fremy's Kristalle bei 140° nur 5 % an Gewicht. Claus u. Koch. Beim Erhitzen werden Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Ammonium- und Kaliumsulfat gebildet, aber keine Oxyde des Stickstoffs. Fremy. Dieses bestätigen Claus u. Koch, welche dabei (in Anlaß eines Druckfehlers *Ann.* **56**, 342) Fremy zu widerlegen glauben. — Sie zersetzen sich beim Aufbewahren im Laufe eines Monats in Bisulfat und imidosulfonsaures Kalium und verlieren schon nach einigen Stunden ihren Glanz. In einer Ammoniakatmosphäre scheinen sie jedoch unverändert haltbar zu sein. Raschig. Fremy. Löst sich nicht in kaltem Wasser, Claus u. Koch; in 50 T. Wasser von 23°, Fremy; in Wasser von kaum 40° ohne Veränderung, Claus u. Koch; auch die Lösung in Wasser von 40 bis 50° läßt beim Erkalten perlglänzende Nadeln von nitrilosulfonsaurem Kalium anschießen. Fremy. Siedendes Wasser verseift zu amidosulfonsaurem Kalium; bei nur kurzem Kochen bildet sich imidosulfonsaures Salz. Raschig. — Freies Alkali verhindert die freiwillige Zersetzung des nitrilosulfonsauren Kaliums und diejenige beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren wirken in der Wärme wie Wasser, (Einleiten von Schwefeldioxyd in die kalte Lösung zersetzt nicht) Claus. Kalte konz. Schwefelsäure und kalte Salpetersäure wirken nur langsam und bilden beim Erwärmen ohne Gasentwicklung Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. — Die kalte wäßrige Lösung fällt Metallsalze nicht, die mäßig warme, mit wenig Salz rasch bereitete Lösung bildet mit Baryum- und Bleisalzen schwer lösliche kristallinische Doppelsalze. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 461). Die Lösung in Wasser von 30 bis 40° fällt weder Barytwasser noch Baryumchlorid, sie scheidet aus Bleiessig einen dicken weißen Niederschlag, anscheinend von wechselnder Zusammensetzung ab. Sie zersetzt Merkuro-

5*

nitrat unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers und verändert Silbernitrat auch beim Kochen nicht. CLAUS u. KOCH (*Ann.* 152, 343).

	Entwässert.		CLAUS u. KOCH.
3K	117.4	31.61	31.27
N	14	3.77	3.58
3S	96.2	25.88	26.03
9O	144	31.61	—
$N(SO_3K)_3$	371.6	100.00	

	Kristalle.		FREMY.	RASCHIG.
3K	117.4	28.66	28.47	28.82
6H	6	1.46	1.33	3.40
N	14	3.42	3.16	23.31
3S	96.2	23.49	23.48	—
11O	176	42.97	—	—
$N(SO_3K)_3,2H_2O$	409.6	100.00		

B. *Sulfimidkalium.* — SO_2NK. — Man trägt Sulfimidsilber in eine heiße Lösung der berechneten Menge Kaliumchlorid ein. Kristallisiert aus der filtrierten Lösung in gut ausgebildeten farblosen Kristallen. In Wasser nicht allzuleicht löslich; die Lösung reagiert neutral. Sehr beständig; beim Kochen mit Säuren entsteht Schwefelsäure. Zersetzt sich beim trockenen Erhitzen mit lebhafter Feuererscheinung unter Entweichen von Stickstoff und Schwefeldioxyd; im Rückstand bleibt Kaliumsulfat und -sulfit. TRAUBE (*Ber.* 26, (1893) 611).

		TRAUBE.
K	33.33	33.34
N	11.96	11.56
S	27.35	27 23
2O	27.36	—
SO_2NK	100.00	

C. *Kaliumimidosulfit.* — $HN(SO_2K)_2$. — Man setzt Ammoniumimidosulfit (vgl. Band I) mit der berechneten Menge alkoholischen Kaliumhydroxyds um. Kristallinisch, gegen Lakmus schwach alkalisch. DIVERS u. OGAWA (*Proc. Chem. Soc.* 16, (1900) 113).

D. *Imidosulfonsaures Kalium.* — *a) Neutrales.* $NH(SO_3K)_2$. *Disulfammonsaures Kalium von* CLAUS. — *Sulfamidate de potasse* oder *sulfamidinsaures Kalium* von FREMY. — Vermischt man Salpetersäureäthylester mit alkoholischer schwefliger Säure und hierauf mit Kaliumhydroxyd, so erwärmt sich das Gemenge und scheidet dicke Kristallmassen aus, welche sich nach einiger Zeit verteilen und im Laufe von 24 Stunden in amidosulfonsaures Salz, endlich unter Sauerwerden der Flüssigkeit in imidosulfonsaures Kalium übergehen. Aehnliche Erscheinungen treten beim Vermischen von konz. Kaliumsulfit mit alkoholischem Salpetersäureäthylester ein. CLAUS (*Ber.* 4, 508). — *Darstellung*: 1. Man erhitzt amidosulfonsaures Kalium (E), BERGLUND (*Lunds Universitets Årskrift* 1876, 12 u. 13; *Bull. soc. chim.* [2] 25, 453) auf 350°, wobei das Salz schmilzt und mit fortschreitender Bildung des Imidosulfonats nach der Gleichung $2H_2N.SO_3K = NH_3 + HN(SO_3K)_2$ wieder fest wird. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 952). — 2. Man läßt nitrilosulfonsaures Kalium, mit ein wenig sehr verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet, einen Tag lang stehen und kristallisiert dann den mit kaltem Wasser gewaschenen Kristallbrei aus schwach ammoniakalischer Lösung um. FREMY, RASCHIG (*Ann.* 241, 171). — 3. Durch Zufügen von Kaliumchlorid zu der Lösung des leichter löslichen Ammoniumsalzes (s. Bd. I) und Umkristallisieren aus lauwarmem Wasser oder Ammoniak. BERGLUND. Ebenso aus dem Natriumsalz. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 952). — Kristallisiert aus der Lösung des nitrilosulfonsauren Kaliums in kochendem reinem oder angesäuertem Wasser, CLAUS u. KOCH, nur in geringer Ausbeute RASCHIG. —

Kleine glänzende Blättchen. FREMY. Regelmäßig ausgebildete, sechs-

seitige pyramidal zugespitzte Säulen von Augitform. Ein Tropfen der heißen Lösung zeigt unter dem Mikroskop erkaltend sechsseitige Tafeln mit 4 stumpfen und 2 spitzen Winkeln. CLAUS u. KOCH. Lange Nadeln oder körnige Aggregate. RASCHIG. Monosymmetrisch. a : b : c = 1.6555 : 1 : 0.9573. β) = 86°31′. Beobachtete Formen: (100), $(\bar{1}10)$, (111). Gemessen: (110) : $(1\bar{1}0)$ = *117°42′; (111) : $(1\bar{1}1)$ = *78°57′, (111) : (110) = *41°38′; (111) : (100) = 67°1′; (111) : $(\bar{1}10)$ = 70°4′. MÜNZING (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 63). — FRIEDLÄNDER (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 621), beschreibt die Kristalle als rhombisch, infolge Drillingsbildung von hexagonalen Habitus. Er beobachtete: (111), (221), (021), (041). Zwillingsebene (110) oder (130). Optische Achsenebene (100). Beobachtet: (111) : $(1\bar{1}1)$ = 35°46′; (111) : (001) = *36°48′; (221) : (001) = 55°30′.

Verändert sich nicht beim Aufbewahren an feuchter Luft, FREMY, nicht bei 150° CLAUS u. KOCH. Bei stärkerem Erhitzen (auf 200° CLAUS) werden Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Ammoniak und Kaliumsulfat gebildet. FREMY, CLAUS u. KOCH. Verändert sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bis zur Erweichungstemperatur des Glases nicht; im Vakuum zersetzt es sich zwischen 360—440° nach $3NH(SO_3K)_2 = N_2 + NH_3 + 3SO_2 + 3K_2SO_4$ indem es schmilzt und siedet. DIVERS u. HAGA. Dabei entsteht ein flüchtiges, gelblichbraunes, und ein weniger flüchtiges, weißes Sublimat, wohl identisch mit den von ROSE aus NH_3 und SO_2 erhaltenen Körpern (s. Bd. I). DIVERS u. HAGA. FREMY. CLAUS u. KOCH. — Löst sich schwer in kaltem Wasser, in 64 T. Wasser von 23°, FREMY. Schwerer löslich als die anderen neutralen imidosulfonsauren Salze, BERGLUND. Aus der Lösung in kochendem Wasser fällt Kalilauge das Salz sogleich in Würfeln. CLAUS u. KOCH. Nach BERGLUND entsteht auf ähnliche Weise jedoch das basische Salz. — Wird durch siedendes Wasser zunächst in amidosulfonsaures Kalium verwandelt. RASCHIG. Anhaltendes Kochen mit reinem, leichter mit säurehaltigem Wasser zersetzt das imidosulfonsaure Kalium in Schwefeldioxyd, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat. FREMY. CLAUS u. KOCH. Einleiten von Schwefeldioxyd zersetzt die kalte wäßrige Lösung nicht. CLAUS. Kalte konz. Salpetersäure bewirkt keine sichtbare Zersetzung. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 473). Die warme wäßrige Lösung bildet nach FREMY beim Vermischen mit Baryumchlorid ein kristallinisches Doppelsalz; nach CLAUS u. KOCH kristallisiert das imidosulfonsaure Kalium aus der Mischung in Würfeln, im übrigen unverändert. Die verdünnte Lösung wird durch Bleiessig, die heiße konz. auch durch Bleizucker gefällt. CLAUS u. KOCH (*Ann.* **152**, 348; *J. B.* **1869**, 230).

	Kristalle.		FREMY.	CLAUS u. KOCH.	RASCHIG.
2K	78.3	30.90	30.00	30.49	30.89
H	1	0.40	0.99		
N	14	5.57	5.70	5.41	5.53
2S	64.1	25.30	25.50	24.94	25.28
6O	96	37.83			
$NH(SO_3K)_2$	253.4	100.00			

		BERGLUND.
$2SO_3$	63.19	63.32
2K	30.89	30.61
NH	5.92	5.79
$NH(SO_3K)_2$	100.00	99.72

Vor BERGLUND hatte man 2 At. H mehr in dem Salz angenommen.

b) *Basisches.* — $NK(SO_3K)_2 + H_2O$. — Man fügt neutrales Salz in kleinen Portionen zu einer kochenden Lösung von Kaliumhydroxyd. Kristallisiert beim Erkalten, wird durch Umkristallisieren aus möglichst wenig heißem Wasser gereinigt. Große, gut ausgebildete, trikline Kristalle, deren Kristallwasser bei 100° entweicht. a : b : c = 0.9796 : 1 : 0.8415. Beobachtete Formen: a = (100), b = (010), c = (001), m = (110), n = $(1\bar{1}0)$, l = $(1\bar{2}0)$, r = $(\bar{1}01)$, s = (101), q = (011), p = $(11\bar{1})$, o = $(\bar{1}\bar{1}1)$. a : b = 81°39′; c : b = 86°5′; c : a = 76°3′; b : m = 50°43′; a : r = 57°11′; c : m = 81°31′; b : n = 42°1′; c : n = 78°42′; b : l = 25°30′; b : r = 86°26′; a : s = 41°24′; b : s = 83°9′; r : m = 67°52′; r : n = 66°4′; s : m = 54°30′; s : n = 60°

q : b = 52°29'; q : a = 84°28'; q : m = 57°56'; q : n = 70°37'; p : a = 59°30'; p : b = 52°17'; p : n = 41°58'; o : a = 68°35'; a : b = 56°57'; o : m = 46°12'. RASCHIG (*Ann.* **241**, 169). Messungen von FOCK (*Z. Krist.* **14**, (1888) 532). Bei 200° nicht veränderlich, auch in wäßriger Lösung sehr beständig. Wird von Permanganat nicht angegriffen, gibt mit Schwermetallsalzen schwerlösliche, kaliumhaltige Niederschläge. BERGLUND (*Lunds Universitets Årskrift* **1876**, 12; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 454).

		BERGLUND. Mittel
3K	37.93	37.82
$2SO_3$	51.72	52.16
N	4.53	4.52
H_2O	5.82	5.92
$NK.(SO_3K)_2 + H_2O$	100.00	100.42

E. *Amidosulfonsaures Kalium.* — $NH_2.SO_3K$. — 1. Durch Umsetzung des amidosulfonsauren Baryums mit Kaliumsulfat. BERGLUND (*Lunds Univers. Årskrift*, **1**, 13; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 424). — 2. Man erhält imido- oder nitrilosulfonsaures Kalium mit wenig Wasser einige Zeit im Sieden, entfernt die entstandene freie Schwefelsäure durch Calciumkarbonat und dampft das Filtrat ein. Das schwerer lösliche Kaliumsulfat kristallisiert zuerst aus. RASCHIG (*Ann.* **241**, 176). Zersetzt sich bei 160—170° in Ammoniak und imidosulfosaures Kalium, (s. D.), BERGLUND, DIVERS u. HAGA. — In Wasser sehr leicht löslich; besitzt Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Unlöslich in Alkohol. — Rhombische Tafeln. BERGLUND. — a : b : c = 0.9944 : 1 : 0.7097. Beobachtete Formen: (001), (100), (111), (021). Gemessen: (021) : (12̄1) = 70°20'; (111) : (1̄11) = 60°24'; (111) : (11̄1) = 90°35'; (111) : (11̄1) = 60°16'; (021) : (111) = 35°18'. RASCHIG. Messungen von FOCK (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 532).

F. *Schwefligsaures Kalium-Ammonium.* — Nur bei Gegenwart eines großen Ueberschusses von Ammoniak durch Verdunsten der wäßrigen Lösung der Komponenten erhältlich. Die entstehenden schönen hexagonalen Prismen dissoziieren selbst bei gewöhnlicher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr, indem Ammoniumsulfit sublimiert. Sie besitzen keine bestimmte Zusammensetzung, HARTOG (*Compt. rend.* **109**, (1889) 221). Solche Kristalle enthielten 21.58 $(NH_4)_2O$ 30.17 K_2O, 47.64 H_2O, entsprechend der Formel 1.14 $(NH_4)_2O$. 0.86 K_2O. $2SO_2$.

G. *Schwefelsaures Kalium-Ammonium.* — Nach H. ROSE (*Pogg.* **117**, 627; *J. B.* **1862**, 550) 2 Mol. K_2SO_4 auf 1 Mol. NH_4SO_4 nach TAYLOR (*Americ. J. sci.* [*Sill.*] [2] **29**, 372; *J. B.* **1860**, 787) 5 : 1 Mol. beider Salze haltend, nach ZÖLLER (*Anz. Wien. Akad.* **1874**, 153; *C.-B.* **1874**, 553) von wechselnder Zusammensetzung. Findet sich als *Taylorit* im Peruguano Knollen bildend (*Dana's Syst.* 5. Aufl. 614). Auch der *Guanovulit*, eine das Innere eines zerdrückten Vogeleis bildende blättrig kristallinische Guanokonkretion von 2.33 bis 2.65 spez. Gew., Härte = 2, welche WIBEL als saures Kalium-Ammoniumsulfat beschreibt, dürfte hierher gehören. F. WIBEL (*Ber.* **7**, 392). — Glänzende, bittere luftbeständige Schuppen, welche beim Erhitzen Kaliumsulfat hinterlassen. LINK (*Crell. Ann.* **1796**, 1, 29). Spez. Gew. 2.280. H. SCHIFF (*Ann.* **107**, 83; *J. B.* **1858**, 9). — Ueber Mischungen von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ s. RAMMELSBERG (*Kryst. Chemie* **1881**, I, 393); MALLARD (*Bull. soc. minér.* **3**, (1880) 3). —

		BERGLUND.
K	28.94	28.82
SO_3	59.22	59.44
NH_2	11.84	11.22
$NH_2.SO_3K$	100.00	99.48

H. *Hydroxylamindisulfosaures Kalium.*—1. *Neutrales zweidrittelgesättigtes.* — $HON=(SO_3K)_2$. — *Kaliumoximidosulfonat von* DIVERS. *Disulfhydroxyazosaures Kalium von* CLAUS. *Sulfazotate neutre de potasse* oder *neutrales sulfazotins. Kali* von FREMY. — *Bildung.* Entsteht beim Auflösen des Kaliumsalzes der Schwefelstickstoffsäure $HO.SNO_3$ (s. N.) in warmem Wasser und kristallisiert nach 15 bis 20 Minuten in wetzsteinförmigen Kristallen. CLAUS (*Ber.* **4**, 507) (s. N.). Bildet sich nach FREMY aus dem fünfsechstelgesättigten Salz (s. H 2.) (FREMY's basisch-sulfazotins.

Kalium) durch Behandeln mit schwachen Säuren oder mit Baryumchlorid, Bleiacetat und anderen Salzen, welche Doppelsalze fällen, während hydroxylamindisulfosaures Kalium gelöst bleibt. Diese Bildungsweise fand CLAUS nicht bestätigt.

Darstellung. 1. Man leitet, ohne von außen abzukühlen, einen raschen Strom von Schwefeldioxyd in eine Lösung von mit Kaliumhydroxyd vermischtem Kaliumnitrit, welche entweder durch Auflösen von 200 g käufl. Kaliumhydroxyd in 200 cbcm Wasser, nahezu vollständiges Sättigen mit salpetriger Säure, Abfiltrieren des etwa entstandenen Niederschlages und Hinzufügen von 200 g Kaliumhydroxyd in 100 cbcm Wasser, oder auch durch Auflösen von 200 g Kaliumnitrit und 200 g Kaliumhydroxyd in 300 bis 400 cbcm Wasser bereitet ist. Die hierbei heiß und schmutzig gelb gewordene Lösung wird sogleich von dem etwa abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd abfiltriert und abgekühlt, wobei sie zu einem Kristallbrei gesteht. Man sammelt und preßt diesen Kristallbrei (wobei eine Mutterlauge erhalten wird, welche nach Zusatz von Kaliumhydroxyd wieder mit Schwefeldioxyd behandelt werden kann), und zerlegt ihn durch kaltes Wasser in ungelöst bleibendes nitrilosulfonsaures Kalium, sowie in eine Lösung, welche im Verlauf einiger Stunden hydroxylamindisulfosaures Kalium auskristallisieren läßt. Dieses wird durch Waschen mit kaltem Wasser rein erhalten. In der Mutterlauge bleibt das Kaliumsalz einer anderen Schwefelstickstoffsäure gelöst, welches sich bei langsamem Verdunsten in der Regel unter Bildung von Kaliumbisulfat weiter zersetzt. — Der ursprüngliche Kristallbrei enthält kein hydroxylamindisulfosaures Kalium fertig gebildet, sondern erzeugt dieses Salz erst unter der Einwirkung des Wassers und zwar nur dann, wenn ihm genug freies Alkali anhängt, um die bei Bildung des hydroxylamindisulfosauren Kaliums entstehende Säure zu neutralisieren. Behandelt man ihn mit heißem Wasser, so entsteht das fünfsechstelgesättigte Salz. (H. 2.) — 2. Man leitet in die in obiger Weise bereitete alkalische Lösung des Kaliumnitrits Schwefeldioxyd unter nicht ganz vollständiger Abkühlung, vermischt, bevor eine Abscheidung von Aluminiumhydroxyd beginnt, mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, leitet Schwefeldioxyd ein, doch so, daß die Lösung alkalisch bleibt, und läßt in der Kälte stehen. Es entsteht ein Gemenge von hydroxylamindisulfosaurem Kalium und feinen Nadeln, welche nitrilosulfonsaures Kalium enthalten; durch Abschlämmen mit kaltem Wasser zu trennen. — 3. Vermischt man die mäßig verdünnte Lösung von weniger als 4 Mol. neutralem Kaliumsulfit mit derjenigen von 1 Mol. Kaliumnitrit, so erscheint zunächst eine Kristallisation von nitrilosulfonsaurem Kalium. Die nach 4 bis 5 Stunden filtrierte Lösung scheidet bei weiterem Stehen im Verlauf von 10 bis 12 Stunden hydroxylamindisulfosaures Kalium ab, welches man von zugleich niedergefallenem nitrilosulfonsaurem Salz durch Abschlämmen trennt. CLAUS. — 4. Man bringt 69 g (1 Mol.) Natriumnitrit, fein gepulvert oder in möglichst wenig Wasser gelöst, in einen Kolben, fügt dazu eine größere Menge Eis und läßt langsam und unter fortwährendem Umschwenken 2 Mol. Natriumbisulfit zufließen. Es muß zuletzt noch etwas Eis vorhanden sein. Dann wird eine kalte gesättigte Lösung von 150 g Kaliumchlorid hinzugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Geringe Mengen von in feinen Nadeln auskristallisiertem nitrilosulfonsauren Salz werden von den abgeschiedenen harten Krusten des hydroxylamindisulfosauren Kaliums abgeschlämmt und letzteres durch Umkristallisieren aus heißem, mit etwas Kalilauge oder Ammoniak versetzten Wasser gereinigt. RASCHIG (*Ann.* **241**, 183). —

Reaktion zwischen Nitriten und Sulfiten: Nitrose Dämpfe werden von saurem oder neutralem Sulfit vollständig aufgenommen nach: $HONO + (KSO_2)SO_3K = HON(SO_3K)_2$, resp. $3HONO + 2K_2SO_3 = 2KNO_2 + H_2O + HON(SO_3K)_2$. Um die Natur dieser Reaktion zu zeigen, kann man schweflige und salpetrige Säure benutzen, wodurch bewiesen wird, daß sich weder die Base des Nitrits noch die des Sulfits an der Reaktion beteiligt. Bei Gegenwart freien Alkalis wirken Sulfite und Nitrite nicht ein, saure Sulfite nur solange, bis Neutralisation eingetreten ist. Wahrscheinlich reagiert nur die freie salpetrige Säure. Angaben von BERGLUND und RASCHIG, daß bei der Einwirkung freies Alkali entsteht, sind nicht richtig. Bei Gegenwart von Kohlensäure oder saurer Karbonate geht die Reaktion langsam von statten. Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Nitrit und Hydroxyd tritt Sulfonierung erst ein, wenn saures Sulfit gebildet ist und geht so lange nur lan[illegible] von statten, als noch viel neutrales Sulfit vorhanden ist, daher ist anfangs überschü[illegible]

Pyrosulfit vorhanden, später aber wird sofort alles erzeugte Pyrosulfit verbraucht. Bei Anwendung von normalem Karbonat statt Hydroxyd tritt intermediär auch Bildung von saurem Karbonat ein. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 673; *J. Coll. Sci. Tokyo*, **13**, (1900), Teil 2). —

Schwere harte, oft 6 mm lange, durchsichtige, glänzende, stark verlängerte Oktaeder, FREMY, CLAUS, deren stumpfe Winkel abgerundet sind, so daß die Kristalle den Wetzsteinen ähneln. CLAUS. Farblose, glänzende Kristalle von kurz prismatischem Habitus mit der Basis als vorherrschender Endfläche. Monosymmetrisch. a : b : c = 1.5490 : 1 : 0.9208. $\beta = 74^\circ 0'$. Beobachtete Formen: (100), (001), (110), ($\bar{1}$01), (101), ($\bar{2}$01). Gemessen: (100) : (110) = 56°7'; (100) : (001) = 74°—'; ($\bar{1}$00) : $\bar{1}$01) = 65°1'; (100) : (101) = 44°2'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{2}$01) = 39°22'; (110) : (001) = 81°7'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 76°19'; (110) : (101) = 66°16'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{2}$01) = 64°17', RASCHIG. Messung von FOCK (*Z. Krist.* **14**, (1888) 534).

Neutral, fast geschmacklos. FREMY. Sind nur, wenn noch freies Kaliumhydroxyd anhängt, haltbar; durch hinreichendes Waschen mit Wasser ohne alkalische Reaktion erhalten, zersetzen sie sich bei halbstündigem Liegen neben konz. Schwefelsäure oder im Vakuum und zerfallen zu einer undurchsichtigen sauren Masse. CLAUS (*Ann.* **158**, 75). Zerfallen selbst in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre in einigen Tagen zu einer sauer reagierenden Masse von Hydroxylaminmonosulfosäure und Kaliumsulfat. RASCHIG. — Die Kristalle lassen sich aus kochender Kalilauge umkristallisieren und erscheinen dann in zusammengewachsenen Spießen; aber alkalifreies Wasser von mehr als 40 bis 60° nimmt große Mengen auf und erzeugt eine saure Lösung, welche hydroxylaminmonosulfosaures Kalium und Kaliumsulfat enthält. Kaltes Wasser löst nicht. Auch die ohne Eintreten saurer Reaktion erfolgende Lösung in Wasser unter 40° wird durch freiwilliges Verdunsten in gleicher Weise zersetzt. Dieselbe Zers. bewirken freie Säuren augenblicklich. — Baryumsalze scheiden aus der warmen wäßrigen Lösung fast sogleich, aus der kalten nach einigen Minuten Baryumsulfat aus, Bleisalze und Silbersalze fällen nicht. CLAUS. — Beim Kochen der Lösung mit Kupfersulfat tritt vollständiger Zerfall ein, indem sich zuerst das Kupfersalz bildet, welches sich nach $2Cu(H_2NSO_4)_2 = Cu(H_2NSO_3)_2 + Cu(H_2NSO_5)_2$ teils oxydiert, teils reduziert, worauf dann letzteres Salz unter Bildung von N_2O, H_2O, H_2SO_4, CSO_4 zerfällt. Bei höherer Temperatur findet außerdem noch die Zersetzung $3Cu(H_2NSO_4)_2 = 2N_2O + 4H_2O + 2SO_2 + 2CuSO_4 + Cu(H_2NSO_3)_2$ statt; das Kupfersulfat bleibt dabei scheinbar unverändert, wendet man aber Cuprichlorid an, so wird Cuprochlorid ausgeschieden. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 978; *J. Coll. Sci. Tokyo*, **13**, Teil 3). — Fein zerrieben und mit Wasser übergossen färbt es dieses beim Schütteln mit Bleisuperoxyd prachtvoll violett unter Bildung von peroxylaminsulfosaurem Kalium. RASCHIG (s. J.). — Die Kristalle verpuffen bei raschem Erhitzen meist bei 85° unter Abgabe von sauren Dämpfen; bei langsamem Erwärmen verlieren sie Wasser (dessen Menge, falls keine weitere Zers. erfolgt ist, im Mittel 10.22 % (2 Mol. = 11.82 %) beträgt) und nehmen dann oder schon während des Trocknens Sauerstoff auf. CLAUS. Nach DIVERS u. HAGA fixiert das Salz beim Erhitzen an feuchter Luft auf 170—180° Wasser, so daß die Gewichtszunahme nicht von Oxydation, sondern von Hydrolyse herrührt. Die entwässerten Kristalle, über 100° erhitzt, entwickeln saure Dämpfe, die von Schwefeldioxyd frei sind, schmelzen, geben Ammoniumsulfat und freie Schwefelsäure und hinterlassen Kaliumsulfat. Konz. Salpetersäure entbindet aus den Kristallen viel rote Dämpfe und führt sämtlichen Schwefel in Schwefelsäure über. Natronkalk entwickelt beim Glühen 1.51 % oder $^1/_3$ des Gesamtstickstoffs als Ammoniak. CLAUS (*Ann.* **158**, 75).

	Im Vakuum		Claus. Mittel.		Bei 100°.		Claus. Mittel.
2K	78.3	25.63	25.3	2K	78.3	29.07	28.73
H	1	0.32		H	1	0.37	
N	14	4.58	4.6	N	14	5.19	
2S	64.1	20.99	21.2	2S	64.1	23.79	23.31
7O	112	36.67		7O	112	41.58	
$2H_2O$	36	11.82	10.8				
$HON(SO_3K)_2,2H_2O$	305.4	100.00		$HON(SO_3K)_2$	269.4	100.00	

Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 434), welcher dieses Salz entdeckte, scheint es nicht rein erhalten zu haben, da er 23.75 K, 4.55 N, 24.2 S fand.

1 α) *Doppelsalz mit salpetrigsaurem Kalium.* — $KNO_2.HON(SO_3K)_2$. — Man leitet in eine Lösung von 30 g Kaliumnitrit und 10 g Kaliumhydroxyd in 50—100 g Wasser unter fortwährendem Umschütteln in einer Kältemischung so lange Schwefeldioxyd ein, bis die Ausscheidung von Kristallen beginnt, verlangsamt dann den Schwefeldioxydstrom, läßt denselben noch einige Zeit andauern und wartet eine halbe Stunde, während welcher Zeit sich das Salz ausscheidet. — 2. Man fügt zu einer eiskalten Lösung von Kaliumnitrit eine ebensolche von Kaliumpyrosulfit in sehr kleinen Portionen, bis Kristallabscheidung eintritt, und läßt dann kristallisieren. Nach dieser Methode etwas mit Nitrilosulfat und Sulfit verunreinigt. — 3. Man löst fünfsechstel-gesättigtes hydroxylamindisulfosaures Kalium (s. S. 75) in einer 5%igen Lösung von Kaliumnitrit, läßt unverändertes fünfsechstel-gesättigtes Salz auskristallisieren und dekantiert die Mutterlauge. Zu dieser fügt man dann wieder eine gleiche heiße Lösung von fünfsechstelgesättigtem Salz und Kaliumnitrit, worauf das Doppelsalz auskristallisiert, welches durch Umkristallisieren aus 12%iger Nitritlösung zu reinigen ist. — 4. Man löst neutrales hydroxylamindisulfosaures Kalium vorsichtig in dem 3.8-fachen Gewicht einer 22%igen Kaliumnitritlösung bei 70° und läßt erkalten. Asbestähnliche Kristalle, nicht hygroskopisch; aus einer 10%igen oder stärkeren Kaliumnitritlösung unverändert umkristallisierbar. Neutral, leicht löslich in Wasser, aus der Lösung fällt bald hydroxylamindisulfosaures Kalium aus. Verwandelt sich beim Digerieren mit einer starken Kaliumhydroxydlösung in Nitrit und Sulfit. Färbt sich beim Ansäuern gelb und entwickelt dann nitrose Gase, zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig unter Abgabe farbloser Gase und eines weißen Rauches. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 432; *J. Coll. Sci. Tokyo* **13**, (1900) Teil 2). —

		Divers u. Haga.
K	33.10	33.14
S	18.06	17.95

1 α') *Sulfazinsaures Kalium, basisch dihydroxylaminsaures Kalium und sulfazinigsaures Kalium.* — Das „*sulfazinsaure Kalium*“ Raschigs ist nicht identisch mit dem Salz von Fremy und Claus, sondern mit dem Doppelsalz von Kaliumnitrit mit $HON(SO_3K)_2$ von Divers u. Haga, dessen Eigenschaften es besitzt bis auf diejenige, daß es beim Ansäuern keine salpetrigen Dämpfe entwickelt. Dieser Unterschied soll durch einen Gehalt an Sulfit begründet sein, welcher reduzierende Wirkung ausübt. Dasselbe gilt für das „*basisch dihydroxylaminsulfosaure Kalium*“ Raschigs, welches gleichfalls ein Doppelsalz mit Nitrit darstellt; auf seine Unreinheit läßt das pulverförmige Aussehen schließen, besonders aber spricht gegen Raschigs Formel, daß das Salz neutral reagiert. — Das sog. sulfazinsaure Kalium erhielt Fremy, 1. als er Schwefeldioxyd in konzentrierte und alkalische Kaliumnitritlösungen bis zum breiartigen Erstarren der Masse einleitete: (200 g KOH, 1000 g KNO_2). — Raschig erhielt nach dieser Methode stets ein mit nitrilosulfonsaurem Kalium verunreinigtes Salz. Claus (*Ann.* **158**, 66, 74) hatte gleichfalls schon vorher das so entstehende Produkt als ein Gemenge angesprochen. — 2. Man läßt zu einer konzentrierten und durch kaltes Wasser gekühlten Kaliumnitritlösung unter fortwährendem Umschwenken eine etwa 25—30% SO_2 enthaltende Lösung von Kaliumbisulfit zutropfen. Noch lange bevor ein Mol. Bisulfit auf 1 Mol. Nitrit verbraucht ist, erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem dicken Brei, der auf Thon gestrichen wird. Raschig (*Ann.* **241**, 197). — Seidenglänzende, weiße Nadeln, welche alkalisch reagieren, kaustisch schmecken, sich sehr leicht

in Wasser lösen und daraus, leichter aus alkalischen Flüssigkeiten kristallisieren. FREMY. Wird in warmer Lösung schon durch Kohlendioxyd in zweidrittelgesättigtes Salz verwandelt. FREMY. RASCHIG. Die wäßrige Lösung gibt mit verdünnten Säuren nicht, wie FREMY angibt, Stickoxyd, sondern Stickoxydul; erst nachdem die Lösung einige Stunden gestanden hat, entwickeln Säuren daraus auch Stickoxyd, da inzwischen Verseifung zu hydroxylamindisulfosaurem Kalium und Kaliumnitrit eingetreten ist; ebenso tritt beim Zufügen einer schwach sauren Natriumnitritlösung Stickoxydentwicklung ein. — Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig unter Entwicklung roter Dämpfe; die an einem Punkt der trockenen Substanz durch einen heißen Platindraht eingeleitete Zersetzung setzt sich von selbst weiter fort. — RASCHIG schlug für den Körper die Formel $(SO_3K)_2{=}NH\langle{}^{O}_{O}\rangle KN{=}(SO_3K)_2$ vor.

		FREMY.	RASCHIG. Mittel.
3K	33.10	35.04	33.49
2S	18.06	19.56	17.71
2N	7.90	4.91	7.68
H	0.28	0.7—1.17	—
9O	40.74	—	—
$KHN_2O_3(SO_3K)_2$	100.00		

Seinem *„basisch dihydroxylaminsulfosauren Kalium"*, welches also nach DIVERS u. HAGA gleichfalls ein Kaliumnitrit-Doppelsalz ist, gab RASCHIG die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{KO}{HO}\rangle NSO_3K$ und hielt dasselbe für identisch mit dem *„sulfazinigsauren Kalium"* von FREMY (Sulfazite de potasse). Vgl. jedoch bei den Doppelsalzen von KNO_2 mit $^5/_6$ gesättigtem hydroxylamindisulfosaurem Kalium (s. 2*αδ* u. *αε*.). Dieses FREMY'sche Salz bildet sich beim Behandeln von *„sulfazins. Kalium"* mit kaltem Wasser neben *„sulfazotins. Kalium"*, bleibt nach dem Auskristallisieren des letzteren gelöst und wird durch freiwilliges Verdunsten der alkalischen Lösung in Warzen erhalten. — Aus alkalischem Wasser umzukristallisieren. Löst sich leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen entweichen rote Dämpfe mit wenig Ammoniak. Kaltes Wasser bildet bei langer Einwirkung „sulfazins. Kalium" und ein zweites Salz; kochendes Wasser entwickelt Sauerstoff und bildet Ammonium- und Kaliumsulfat; Säuren entwickeln sogleich Stickoxyd. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 421). Dieses Salz ist von CLAUS nicht wiedererhalten. — Das *„basisch dihydroxylaminsulfosaure Kalium"* von RASCHIG entsteht stets als erstes Produkt der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf stark alkalische Kaliumnitritlösungen, ist aber wegen seiner Leichtlöslichkeit schwer zu isolieren. Es wurde in größerer Menge erhalten, als in eine Lösung von 400 g Kaliumhydroxyd und 400 g Kaliumnitrit in 800 ccm Wasser ein mäßig starker Strom von Schwefeldioxyd eingeleitet wurde. Es schied sich nur eine geringe Menge von nitrilosulfonsaurem Kalium aus, dessen Mutterlauge auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung einer Kristallhaut eingedampft und dann über Nacht stehen gelassen wurde. Aus der abermals in gleicher Weise eingedampften Mutterlauge des so abgeschiedenen nitrilosulfonsauren Kaliums kristallisierte dann basisch imidosulfonsaures Kalium, dessen Mutterlauge sich endlich beim Eindampfen auf dem Wasserbade mit einer aus weißen, warzenförmigen Erhöhungen bestehenden Kruste bedeckte, die sich beim Erkalten auch an den Wänden festsetzte. Aus der ziemlich dickflüssigen Mutterlauge erhält man das gleiche Salz, jedoch immer mit Kaliumsulfit verunreinigt. — Wegen seiner Leichtlöslichkeit durch Umkristallisieren aus Wasser nicht zu reinigen. Weißes Pulver, welches sich beim Erhitzen unter stürmischer Entwicklung roter Dämpfe zersetzt. Die Lösung gibt mit Baryumchlorid einen weißen Niederschlag, leicht in Säuren löslich. Diese Auflösung trübt sich in der Kälte nach einigen Minuten, beim Erwärmen sofort. Schwefelsäure entwickelt mit der konzentrierten Lösung des Salzes Stickoxydul, nicht Stickoxyd, wie FREMY angibt, dessen Salz nach RASCHIG mit Nitrit verunreinigt war: beim Zusatz einer ganz schwach mit Essigsäure versetzten Nitritlösung zu der Lösung des Salzes entwickelte sich nämlich Stickoxyd. Starke Kalilauge spaltet in Kaliumnitrit und Kaliumsulfit. RASCHIG (*Ann.* 241, 192). Vgl. jedoch auch 2*αδ*, wo diese Salze vielleicht einzufügen wären.

			FREMY.	RASCHIG.
K	38.02	38.16	36.77	36.88
S	15.59	16.27	15.49	15.50
N	6.82	5.22	—	—

1*β*) *Doppelsalz mit Kaliumnitrat.* Man mischt eine kalt gesättigte Kaliumnitratlösung mit einer warmen konzentrierten Lösung von hydroxyl-

amindisulfosaurem Kalium. Lange Nadeln; explodieren beim Erhitzen unter Ausstoßung roter Dämpfe; neutral gegen Lakmus. Wasser zersetzt in die Komponenten. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, 550).

		DIVERS und HAGA.	
		1.	2.
K	30.15	30.86	—
S	41.24	41.52	41.83
N	7.22	6.83	—

Auf welche Formel DIVERS u. HAGA den theoretischen Wert berechnet haben, läßt sich aus dem Original nicht ersehen. Die Molekularquotienten von K : S : N sind = 3 : 5 : 2. Sie bezeichnen den Körper als „*The simplest double salt of the two radicles,* $K_2HNS_2O_7,KNO_3,H_2O$“. EPHRAIM.

2) *Fünfsechstelgesättigtes.* $HO.N(SO_3K)_2.KON(SO_3K)_2.H_2O$. — *Identisch mit dem Sulfazotate de potasse basique von* FREMY, *dem sulfozotinsauren Kalium von* CLAUS, *dem neutralen sulfozotinsauren Kalium von* RASCHIG *und* (?) *dem sog. Isomeren zum neutralen sulfozotinsauren Kalium von* RASCHIG. *Identifiziert durch* DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 432 u. 440).

Entsteht nach FREMY beim Behandeln seines *sulfazotate neutre de potasse* (des hydroxylamindisulfosauren Kaliums H) mit Kaliumhydroxyd, welche Angabe CLAUS nicht bestätigt fand. — *Darstellung.* Man kocht den bei Darstellung von hydroxylamindisulfosaurem Kalium erhaltenen Kristallbrei, welcher außer nitrilosulfonsaurem Kalium noch ein zweites nicht isoliertes Kaliumsalz (?) und anhängendes Kaliumhydroxyd enthält, sogleich nach der Darstellung einige Minuten mit 2 bis 3 Vol. Wasser, filtriert und läßt erkalten, wobei zunächst eine Kristallisation von fünfsechstelgesättigtem Salz erfolgt, die man, bevor sich ihr das bei völligem Erkalten erscheinende hydroxylamindisulfosaure Kalium beimengt, von der Mutterlauge trennt und aus kochendem Wasser wiederholt umkristallisiert. CLAUS. — FREMY verwandelt 500 g in wenig Wasser gelöstes Kaliumhydroxyd durch Einleiten von salpetriger Säure in salpetrigs. Salz, fügt 200 g Kaliumhydroxyd zu und leitet Schwefeldioxyd ein, wobei sich die Mischung erhitzt und seidenglänzende Nadeln von dem, in alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen, in Wasser löslichen „sulfazinsauren Kalium“ abscheiden. Nachdem dieses Salz durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht ist, wird wieder Schwefeldioxyd eingeleitet, doch so, daß die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt. Sie erhitzt sich, wird trübe und setzt harte, glänzende Kristalle von fünfsechstelgesättigtem hydroxylamindisulfosaurem Kalium ab, die man aus verdünntem Kaliumhydroxyd umkristallisiert. FREMY. —

Weiße rhomboïdische Säulen, FREMY; große, vollkommen ausgebildete Rhomboeder, welche sich bei rascher Kristallisation zu treppenartigen Aggregaten oder festen harten Krusten vereinigen. CLAUS. — Reagiert alkalisch und schmeckt etwas kaustisch. FREMY. CLAUS. — Die Kristalle verlieren bei 120° kein Wasser und verändern sich nicht, außer bei einem Gehalt an hydroxylamindisulfosaurem Kalium. CLAUS. — Gibt sein Wasser bei 120° sehr langsam ab und zieht aus der Atmosphäre wieder Wasser an. DIVERS u. HAGA. (*J. Chem. Soc.* 65, 549.) Verändert sich bei monatelangem Aufbewahren nicht notwendig, wird jedoch in der Regel, besonders wenn hydroxylamindisulfosaures Kalium anhängt, undurchsichtig, sauer und zerfällt. CLAUS. Die Kristalle werden bei 140 bis 160° matt, geben rote Dämpfe ab, dann Schwefeldioxyd, Ammoniumsulfit und hinterlassen Kaliumbisulfit. FREMY. Sie blähen sich über 200° auf, zerspringen und zersetzen sich ohne zu schmelzen. CLAUS. — Das [illegible] setzt sich langsam beim Kochen mit Wasser, wobei die Lösung [illegible] wird. FREMY. Es verliert bei wiederholtem Umkris[illegible]

etwas Kalium. CLAUS. Salpetersäure entbindet rote Dämpfe, FREMY, und verwandelt die Gesamtmenge des Schwefels in Schwefelsäure. CLAUS. Kalte konz. Schwefelsäure entwickelt Stickoxyd, CLAUS, ebenso wirken Säuren auf die heiße wäßrige Lösung. FREMY. Die wäßrige Lösung erwärmt sich beim Eintragen von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd, färbt sich schön blauviolett und bildet unter Reduktion der Oxyde peroxylaminsulfosaures Kalium (J). Auch wenig Chlor färbt vorübergehend violett. FREMY. Dabei entsteht keine Schwefelsäure. CLAUS. — Beim Erhitzen mit Natronkalk entweicht $^1/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak, der Rest unverbunden. CLAUS. — Fast sämtliche Metallsalze fällen aus der Lösung dieses Salzes Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, welche sich meist in einem Ueberschuß beider Salze lösen. Calciumsalze, Strontiumsalze und Strontiumhydroxydlösung fällen nicht. Der durch Baryumsalze gefällte weiße gallertartige Niederschlag wird bei schwachem Erwärmen zu einem kristallinischen Doppelsalz. Auch durch Eintropfen von Bleizucker, solange sich der Niederschlag im überschüssigen Kaliumsalz löst, wird ein solches gebildet. FREMY. Der durch Baryumchlorid erzeugte weiße, klumpige Niederschlag löst sich, wenn er in der Kälte frisch dargestellt ist, in verdünnter Salzsäure, zeigt aber schon nach 10 Minuten, oder wenn er kochend gefällt wurde, sogleich einen Gehalt an Baryumsulfat. Auch seine klare Lösung in Salzsäure trübt sich nach 1 bis 2 Minuten, nicht aber augenblicklich, wie beim hydroxylamindisulfosauren Kalium. CLAUS (*Ann.* **158**, 194). Löst sich nicht in Alkohol und Aether. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 428).

Das sog. *Isomere zum neutralen sulfazotinsauren Kalium von* RASCHIG entstand nur einmal, als bei einer Darstellung von hydroxylamindisulfosaurem Kalium in eine Lösung von 50 g KOH und 50 g KNO_2 in 100 ccm Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung von Thonerde ein Strom von Schwefeldioxyd eingeleitet und nach dem Abfiltrieren der Thonerde und Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser einen Tag lang stehen gelassen wurde. 2 mm lange Kristalle, welche von geringen Mengen nitrilosulfonsauren Kaliums leicht durch Schlämmen zu trennen waren. Löst sich in kaltem Wasser in einigen Stunden, in warmem schneller mit alkalischer Reaktion auf, während sich Kristalle von hydroxylamindisulfosaurem Kalium absetzen. Aus siedender, schwach saurer Lösung wird durch Baryumchlorid nur etwa die Hälfte des Schwefels gefällt. Gibt mit Säuren keine Gasentwicklung. (Unterschiede von den anderen Isomeren.) RASCHIG betrachtete das Salz bereits als das wahre halbbasisch hydroxylamindisulfosaure Kalium $(SO_3K)_2{=}N(OH){=}N(OK){=}(SO_3K)_2 + H_2O$. Ist nach DIVERS u. HAGA, jedoch nichts anderes als ein unreines Doppelsalz von Kaliumnitrit und Hydroxylaminsulfaten.

			FREMY.	CLAUS.	RASCHIG.	DIVERS u. HAGA.
5K	195	32.89	32.0	33.6	32.8	32.28
2N	14	4.71	4.4	4.9	—	—
4S	128	21.53	22.2	22.4	21.4	21.28
2NO	60	10.27	—	—	—	9.64
H_2O	18	2.97	—	—	—	3.14

FREMY hatte dem Salz die Formel $K_5O_5.S_4O_8N.NHO$ gegeben und in demselben einen Wasserstoffgehalt von 0.77 % gefunden.

2 *a*) *Doppelsalze mit Kaliumnitrit.* —

2 *aa*) — $7KNO_2.2K_5H(NS_2O_7)_2.3H_2O$. — Man löst $KON(SO_3K)_2$ (s. 3) in heißer fast gesättigter Kaliumnitritlösung und läßt kristallisieren. — 2. Man löst in einer mit etwas Hydroxyd versetzten, fast gesättigten Lösung von Kaliumnitrit unter Erwärmen $HON(SO_3K)_2.KON(SO_3K)_2$ (s. H 2.) auf. Kleine, fadenartige Kristalle; getrocknet sehr glänzend; durch Wasser zersetzbar; aus gesättigter Nitritlösung umkristallisierbar. Explodiert schwach beim Erhitzen. Verliert im Exsikkator drei Mol. H_2O. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 432; *J. Coll. Sci. Tokyo* **13**, (1900) Teil 2).

		DIVERS u. HAGA.	umkrist.
K (gesamt)	36.87	36.81	36.68
K (alkal.)	4.34	4.80	4.51
S	14.20	14.35	14.47

2 α β) — $3KNO_2.K_5H(NS_2O_7)_2.H_2O$. — Man löst ein Mol. $^5/_6$ Salz (s. H 2.) und 1.4 Mol. Hydroxyd in einer heißen 65 %igen Nitritlösung und kühlt ab. Aehnelt dem vorigen. DIVERS u. HAGA.

		DIVERS u. HAGA.
K (gesamt)	36.81	36.17
K (alkal.)	4.61	4.51
S	15.06	15.07

2 α γ) — $7KNO_2.3K_5H(NS_2O_7)_2$. — Man behandelt eine fast gesättigte Alkalinitritlösung mit Hydroxyd und Schwefeldioxyd, und gibt dann wieder Alkali hinzu, wie bei dem Verfahren zur Darstellung von 2. von FREMY. Die Mutterlauge der heißen Lösung wird dann von $^5/_6$ Salz abfiltriert und erkalten gelassen. Prismen, durch Wasser rasch zersetzlich. DIVERS u. HAGA. (Vgl. hierzu das basisch dihydroxylamindisulfosaure Kalium von RASCHIG und das sulfazinigsaure Kalium von FREMY. S. 74 u. unten).

		DIVERS u. HAGA.
K (gesamt)	36.99	36.94
K (alkal.)	5.05	4.96
S	16.51	16.37

2 α δ) Hierher gehört auch nach DIVERS u. HAGA das sog. *sulfazinsaure Kalium* von FREMY u. CLAUS. (Ueber das sulfazinsaure Kalium von RASCHIG, vgl. $HON(SO_3K)_2KNO_2$ und $^5/_6$ Salz.) *Darstellung* desselben s. beim $^5/_6$ gesättigten hydroxylamindisulfosauren Kalium. Seidenglänzende weiße Nadeln, welche alkalisch reagieren, kaustisch schmecken, sich sehr leicht in Wasser lösen und daraus, leichter aus alkalischen Flüssigkeiten kristallisieren. Sie werden durch weitere Einwirkung des Wassers in „sulfazotins." und „sulfazinigs." Kalium, durch Kochen mit Wasser in Ammoniak, freie Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Sauerstoff zersetzt. Beim Erhitzen, ferner beim Einwirken von verdünnten oder konz. Säuren entstehen rote Dämpfe; in letzteren beiden Fällen wird auch Ammoniak gebildet. Enthielt 35.04 % K, 0.7 bis 1.17 H, 4.91 N, 19.56 S. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 414). Dieses Salz ist nach CLAUS (*Ann.* **158**, 66 u. 74) ein Gemenge, welches außer nitrilosulfons. Kalium noch ein nicht isoliertes „sulfoxyazos." Salz (vielleicht das der Schwefelstickstoffsäure $H.O.SNO_3$?) enthält, aber beim Kochen mit Wasser, nicht wie FREMY angibt, Sauerstoff, sondern ein Gemenge von Stickoxyd und Stickstoff entwickelt. In solchen Salzgemengen fand CLAUS 33 bis 36 % K, 18 bis 23 S. — Das FREMY'sche Salz ist aufzufassen als ein Gemisch von Nitritdoppelsalzen, dem die Formel $11K_3NS_2O_7$; $K_2HNS_2O_7,2H_2O$; $2(K_2HNS_2O_7KNO_2)$ entsprechen würde. Vgl. hierzu S. 74.

2 α ε) Auch das *„metasulfazate de potasse"* FREMY's ist nach DIVERS u. HAGA sehr wahrscheinlich ein Gemisch von der Zusammensetzung $K_3NS_2O_7$; $9(KNO_2.K_2HNS_2O_7.1^1/_2H_2O$. Dasselbe bildet sich häufig beim Einleiten von Schwefeldioxyd in mäßig konz. Kaliumnitrit, (wobei das Ganze zum durchscheinenden Kristallbrei kleisterartig gesteht), oder aus FREMY's „sulfazins. Kali" durch Kochen mit Wasser, oft auch beim Hinzumischen von „sulfazinigs. Kali". — Nicht kristallisierbar, erscheint nach dem Auspressen als durchscheinende wachsartige Masse, in welcher sich beim Erhitzen auf 50 bis 60° Kristalle von „sulfazotins. Kali" bilden, während eine Lösung von „sulfazinigs. Kali" abfließt. Bei 250° entstehen Ammoniak, Kaliumsulfat und Schwefeldioxyd. Warmes Wasser bildet „sulfazotins." und „sulfazinigs." Kali, verdünnte Säuren sogleich Schwefelsäure und Stickoxyd. Auch Metallsalze zerstören. Enthält im Vakuum getrocknet 35.25 K, 16.74 S, 4.81 N, 1.00 H, nach FREMY der Formel $6K_2O$, $7SO_2$, $2N_2O_3$, $8H_2O$ entsprechend. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 425) (an welchem Orte, sowie auch *Ann.* **56**, 325, jedoch stets für *metasulfazate* oder metasulf*azotins*. Kali *metasulfazate* oder metasulf*azin*saures zu lesen ist, wie aus *Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 460 ersichtlich). RASCHIG hatte darin unreines „sulfazinsaures" Kalium vermutet.

3) *Gesättigtes. Basisch sulfazotinsauren Kalium von* RASCHIG. $KON.(SO_3K)_2$. — a) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Man stellt eine kalte übersättigte Lösung von hydroxylamindisulfosaurem Kalium durch schnelles Abkühlen einer Lösung in heißem Wasser her und fügt dazu so lange kalte konzentrierte Kalilauge, bis die Flüssigkeit beginnt, sich zu trüben. — 2. Man löst das fünfsechstelgesättigte Salz (H 2.) in wenig warmem Wasser, fügt einen Ueberschuß sehr starker Kalilauge und dann etwas Alkohol hinzu. RASCHIG. Fällt vollständiger bei großem Ueberschuß an Kaliumhydroxyd. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 533). — 3. Man kann das Salz auch mit Alkohol fällen und braucht dann keinen Ueberschuß an Alkali; durch wiederholtes Fällen mit Alkohol erreicht man [illegible] ung von anhängendem

Alkali. — Nach 1. weiße, seideglänzende Nadeln; nach 2. kristallinisches Pulver, geht beim Umkristallisieren aus Wasser in das neutrale Salz über. Zersetzt sich beim Erhitzen mit explosionsartiger Heftigkeit; langsamer, wenn die Zersetzung an einer Stelle durch einen heißen Platindraht eingeleitet wird. Schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Reagiert gegen Schwermetallsalze wie freies Alkali, indem $K_2HNS_2O_7$ in Lösung bleibt. DIVERS u. HAGA. — RASCHIG hatte für das Salz die Konstitutionsformel

$$(SO_3K)_2{=}NK\langle{}^{O}_{O}\rangle NK{=}(SO_3K)_2$$ vorgeschlagen.

			RASCHIG.	DIVERS u. HAGA.
3K	117	36.06	36.63	36.29
2S	64	19.67	19.45	19.42
NO_7	126	38.74	—	—
H_2O	18	5.53	—	5.61
$K_3NS_2O_7 + H_2O$	325	100.00		

RASCHIG hatte nur $^1/_2$ Mol. H_2O in dem Salze angenommen.

b) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Durch Fällen mit Alkohol einmal von DIVERS und HAGA erhalten.

			DIVERS u. HAGA.
3K	117	34.17	34.10
2S	64	18.64	18.81
NO	30	8.74	8.44
$2H_2O$	36	10.49	—
O_6	96	17.96	—
$K_3NS_2O_7 + 2H_2O$	343	100.00	

3 *α*) *Doppelsalze mit Kaliumnitrit.* — $KNO_2.2KON(SO_3K)_2$. —

3 *αα*) Mit 4.4 Mol. H_2O. — Man löst $KON(SO_3K)_2$ fast zur Sättigung in einer 70° warmen Lösung von 33—66 T. Kaliumnitrit und 3—5 T. Hydroxyd in 100 T. Wasser und läßt erkalten. Glänzende Fäden, radial angeordnet, zu sphärischen Massen gruppiert. Stark alkalisch; nur wenig löslich in Nitritlösung, reichlich in Wasser, welches unter Bildung von $^5/_6$ Salz zersetzt. Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich aber ruhig und gibt rote Dämpfe ab. Kann aus einer alkalihaltigen Nitritlösung umkristallisiert werden. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 432; *J. Coll. Sci. Tokyo* 13, (1900) Teil 2).

		DIVERS u. HAGA.
K (gesamt)	35.14	35.21
K (alkalisches)	10.04	9.92
S	16.43	16.23

3 *αβ*) Mit 6 Mol. H_2O. — Wie das vorige, jedoch aus stärker alkalischen Lösungen. Fast opake, sphärische Körner. DIVERS u. HAGA.

		DIVERS u. HAGA.
K (gesamt)	33.89	33.99
K (alkal.)	9.68	9.20
S	15.85	15.90

3 *αγ*) *„Metasulfazotinsaures Kalium"* von FREMY ist nach RASCHIG nur verunreinigtes „sulfazinsaures" Kalium. Noch wahrscheinlicher nach der Annahme von DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 440), ein Gemisch von der Formel $3(KNO_2.2K_3NS_2O_7.4H_2O)$; $K_3NS_2O_7$; $3H_2O$. — Dasselbe setzt sich häufig bei Darstellung von fünfsechstelgesättigtem hydroxylamindisulfosaurem Kalium in leicht zersetzbaren Kristallschuppen ab. Auch wird es durch Vermischen der letzteren mit „sulfazinigs. Kalium" erhalten. — In Wasser leicht lösliches, stark alkalisch reagierendes Salz, welches mit reinem Wasser in $^5/_6$ Salz und „sulfazinigs." Kalium zerfällt, in alkalischer Lösung sich haltbar zeigt. — Verdünnte Säuren entwickeln schon in der Kälte Stickoxydgas. Enthält 33.54 K, 18.6 S, 1.2 H, 3.5 N, der Formel $6K_2O$, $8SO_2$, $2N_2O_3$, $8H_2O$ entsprechend, und ist vielleicht ein Doppelsalz. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 15, 458).

J. *Peroxylaminsulfosaures Kalium.* HAGA. — $N_2O_2(KSO_3)_4$. — *Oxysulfazotins. Kalium* von CLAUS. FREMY's *sulfazilate de potasse, sulfazilins. Kalium.* — *Bildung*:

Beim Einwirken von kleinen Mengen Chlor, von Bleiperoxyd oder Silberoxyd auf fünfsechstel-, besser zweidrittelgesättigtes hydroxylamindisulfosaures Kalium. FREMY. RASCHIG. Die Oxydation gelingt auch mit Ozon, salpetrigen Gasen etc. bereits in der Kälte. HAGA (*J. Chem. Soc.* 85, (1904), 78; *J. Coll. Sci. Tokyo* **19**, Art. 15). — Man übergießt 4 bis 5 g hydroxylamindisulfosaures Kalium mit 5 Vol. Wasser, versetzt mit Bleiperoxyd und erwärmt unter Schütteln nicht über 40°, wobei sich das hydroxylamindisulfosaure Kalium mit dunkler, fast rein blauer Farbe löst. Die filtrierte Flüssigkeit scheidet bei 1- bis 2-stündigem Stehen in der Kälte unter Entfärbung neben wenig feinen, den Wandungen anhaftenden farblosen Kristallen (von hydroxylamintrisulfosaurem Kalium?) reichlich gelbe Nadeln aus, welche durch Pressen rein erhalten werden. CLAUS. Die Lösung wird vor der Kristallisation zweckmäßig durch Einleiten von Kohlendioxyd von gelöstem Blei befreit. HANTZSCH u. SEMPLE (*Ber.* 28, (1895) 2744). — Bei Anwendung von größeren Mengen hydroxylamindisulfosauren Kaliums werden Nebenprodukte gebildet. — Gelbe Nadeln vom Glanze des Bleijodids, welche sich beim Aufbewahren häufig unter Entwicklung von Stickoxyd und anderen Gasen zersetzen. FREMY. CLAUS. RASCHIG. Verpufft bei schwachem Erhitzen (bei 115° CLAUS). Dabei werden Kaliumbisulfat und Ammoniak gebildet, FREMY; nach CLAUS entweichen Gase, unter denen kein oder nur wenig Ammoniak ist. Natronkalk entwickelt beim Erhitzen $^1/_6$ des Stickstoffs als Ammoniak. CLAUS. — Die spontane Zersetzung geht manchmal explosionsartig vor sich, wobei sich weiße Dämpfe von Ammoniumsalzen entwickeln und soviel Wärme erzeugt wird, daß der Rückstand schmilzt; die Zersetzungsprodukte sind sehr mannigfaltig. HAGA. — Organische Substanzen entfärben und zerstören das Salz rasch; die Oberhaut wird in Berührung mit der wäßrigen Lösung übelriechend, wie durch Kaliumpermanganat. FREMY. — Säuren entwickeln rote Dämpfe und Sauerstoff. CLAUS. — Löst sich mit blauvioletter Farbe in Wasser; das Spektrum ist ähnlich dem des Permanganats, es zeigt kräftige Absorption des blauen und grünen Lichts. RASCHIG (*Ann.* **241**, 223). — Aus Wasser mit Verlust umkristallisierbar. 100 T. Wasser von 3° lösen 0.62 T. des Salzes, HAGA. Löst sich nicht in Alkohol. Die wäßrige Lösung entfärbt sich beim Kochen (oder Ansäuern, CLAUS), wird sauer und erzeugt nach FREMY unter Entwicklung von Sauerstoff (wohl Stickoxydul, RASCHIG) oder Bildung von Wasserstoffperoxyd Kaliumsulfat und Ammoniak. Dabei geht nur $^1/_4$ des Schwefels (gef. 6.07; Rechn. 5.97%) in Schwefelsäure, der Rest in hydroxylamintrisulfosaures Kalium über: $2K_4S_4O_{12}.N_2O_2 + H_2O = KHSO_4 + 2K_3S_3O_9.NO + N_2O$. CLAUS. — Die wäßrige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, sondern durch dieselben zersetzt. Sie ist bei Gegenwart von Alkali haltbarer, FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 451), — CLAUS (*Ann.* **158**, 205); diejenige in $^1/_{10}$ n. KOH, ist etwas beständiger als die neutrale, doch ist das Salz darin noch schwerer löslich. Reagiert mit Kaliumsulfit unter Bildung von hydroxylamindi- und trisulfosaurem Salz. Wird durch Reduktionsmittel wieder reduziert, von Alkohol nicht verändert; Mangandioxyd zersetzt es, Permanganat wird zu Manganat reduziert, Filtrierpapier ist ohne Einwirkung. Säuren beschleunigen die Zersetzung, Alkalien verlangsamen sie. Unausgewaschen getrocknet ist es zwei Stunden lang haltbar, ausgewaschen kaum fünf Minuten. Unter alkalischem Wasser am besten haltbar. HAGA. —

Der Verbindung kommt nach CLAUS die Konstitutionsformel $O=N=(SO_3K)_2$ zu. Das Molekulargewicht fanden HANTZSCH u. SEMPLE (*Ber.* **28**, (1895) 2744; **38**, (1905) 1043) mit dieser Formel übereinstimmend; nach ihnen ist es als stickoxyddisulfosaures Kalium, $O=N=(SO_3K)_2$ aufzuf[illegible] derart, daß es, wie auch das Stickoxyd selbst, sowohl das einfache als a[illegible]

doppelte Molekulargewicht besitzen kann und daß es in seiner violetten Form die monomolekulare, in seiner gelben Form die dimolekulare Modifikation darstellt. Sie erhielten auch feste Lösungen des violetten Salzes in Kristallen von hydroxylamindisulfosaurem Kalium, welche meist 1—2 %, höchstens 4 % peroxylaminsulfosaures Kalium enthielten und lange Zeit unverändert haltbar waren. — RASCHIG erteilte dem Salz die Konstitution $(SO_3K)_2 = N\langle{}^{O}_{O}\rangle N = (SO_3K)_2$. — HAGA betrachtet es als $(SO_3K)_2NO.ON(SO_3K)_2$.

	Kristalle.		FREMY.	CLAUS.	RASCHIG.
4K	156.5	29.14	28.05	29.12	28.60
2N	28.1	5.22	5.07	5.38	5.74
4S	128.3	23.89	23.50	23.82	23.79
14O	224	41.75			
$K_4S_4O_{14}N_2O_2$	536.9	100.00			

FREMY fand noch 0.57 bis 0.66 H und nimmt 2 At. H in obige Formel auf.

K. *Trisulfooxyazosaures Kalium.* CLAUS, RASCHIG. — $NO(SO_3K)_3 + H_2O$; nach RASCHIG $(SO_3K)_3N\langle{}^{O}_{O}\rangle N(SO_3K)_3$; nach HAGA $2[(SO_3K)_3NO] + 3H_2O$; von demselben „Potassium hydroxylaminetrisulfonate" genannt und als „triacylated hydroxylamine" mit 3-wertigem Stickstoff $N\begin{cases}OSO_3K\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}$ aufgefaßt.

Metasulfazilate de potasse von FREMY. Bildet sich beim Einwirken von Bleidioxyd oder Silberoxyd auf hydroxylamindisulfosaures Kalium neben peroxylaminsulfosaurem Kalium, und zwar nach FREMY, indem das hydroxylamindisulfosaure Kalium in diese beiden Produkte zerfällt, nach CLAUS' Berichtigung erst durch weitere Zersetzung des peroxylaminsulfosauren Kaliums durch Wasser. Vgl. oben. Das Kaliumsalz der Schwefelstickstoffsäure, $HO.SNO_5$, (s. u. N.) bildet beim Erwärmen mit Bleidioxyd gleichfalls eine violettblaue Lösung, aus welcher beim Abkühlen unter 0° gelbe Nadeln von hydroxylamintrisulfosaurem Kalium anschießen. Dabei tritt sehr leicht weitere Zersetzung ein, so daß die Lösungen schon nach einigen Minuten Schwefelsäure enthalten und Oxyde des Stickstoffs entwickeln. CLAUS (*Ber.* 4, 507). — *Darstellung.* 1. Man läßt das gelbe peroxylamindisulfosaure Kalium mehrere Tage mit Wasser bedeckt stehen und kristallisiert den farblosen kristallinischen Rückstand einige Male aus Wasser um. — 2. Am besten erhitzt man hydroxylamindisulfosaures Kalium, besonders das fünfsechstel gesättigte Salz mit wenig Wasser und Bleisuperoxyd zum Sieden und kristallisiert die sich aus dem Filtrat abscheidende, bleihaltige Kristallmasse einige Male aus Wasser, dem etwas Bleisuperoxyd beigefügt ist, um. RASCHIG. —

Glänzende durchsichtige, meist regelmäßig ausgebildete rhombische Säulen, FREMY; Tafeln, CLAUS; isomorph mit fünfsechstelgesättigtem hydroxylamindisulfosauren Kalium. FREMY. Monosymmetrisch. a : b : c = 3.7602 : 1 : 2.0763, β = 87°42'. Beobachtete Formen: (100), (110), (011), ($\bar{1}$01), (101). Gemessen: (011) : (01$\bar{1}$) = 51°28'; (011) : (100) = 89°—'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 62°52'; (101) : (100) = 59°34'; (110) : ($\bar{1}$10) = 29°46'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 83°19'; (101) : (110) = 82°28'; (011) : (110) = 28°54'; (011) : ($\bar{1}$10) = 29°52'. RASCHIG. Messung von FOCK (*Z. Krist.* 14, (1888) 535).

Fast geschmacklos, neutral. FREMY. Die Kristalle verlieren bei 100° 1 Mol. Wasser. CLAUS. Sie liefern beim Erhitzen Kaliumbisulfat und Ammoniak. FREMY. Beim Glühen mit Natronkalk wird 1/3 des Stickstoffs als Ammoniak erhalten (gef. 1.27, Rechn. 1.21 %), $3K_3S_3O_9NO$

$+ 9KOH = 9K_2SO_4 + 3H_2O + NH_3 + 2N$. Claus. Enthält $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser, welches teils bei 100—120° entweicht, teils zur Hydrolysierung verbraucht wird; der Rückstand reagiert sauer. Haga (*J. Chem. Soc.* **85**, 78, (1904); *J. Coll. Sci. Tokyo* **19**, Art. 15). Salpetersäure, verdünnte Säuren zersetzen nicht; Kieselfluorwasserstoffsäure isoliert die Säure, welche nach einigen Augenblicken in Schwefelsäure, Ammoniak und Sauerstoff zerfällt. Claus, Fremy. Durch Kochen in schwach salzsaurer Lösung entsteht Hydroxylaminmonosulfosäure. Raschig, Haga. Reduziert angesäuertes Permanganat. Raschig. Metallsalze fällen nicht, nur Bleiessig erzeugt ein durch Wasser zersetzbares Doppelsalz. — Löst sich leicht in Wasser, auch in kochendem ohne Zersetzung, Claus (*Ann.* **157**, 210), die erst sehr langsam erfolgt, Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 456). Kristallisiert auch aus ziemlich stark alkalischer Lösung unverändert wieder aus, Raschig. Löst sich bei 18° in 25.37 T. Wasser; Reaktion neutral gegen alle Indikatoren. Haga.

		Getrocknet.	Claus.
3K	117.4	30.29	30.09
N	14	3.62	3.67
3S	96.2	24.82	24.75
10O	160	41.27	
$K_3S_3O_{10}NO$	387.6	100.00	

		Kristalle.	Fremy.	Claus.	Raschig.	Haga.
3K	117.4	28.94	28.02	28.66	28.51	28.30
N	14	3.42	3.48	3.27		3.38
3S	96.2	23.72	23.40	23.72	23.51	23.18
10O	160	39.48				
H_2O	18	4.44		4.94		
$K_3S_3O_9NO,H_2O$	405.6	100.00				

Fremy fand noch 1.15 % H, 10.35 H_2O entsprechend.

L. *Hydroxylaminmonosulfosaures Kalium.* — $HON\langle^{H}_{SO_3K}$. — *Sulfhydroxylaminsaures Kalium. — Sulfazidate de potasse* oder *sulfazidins. Kalium.* Fremy. — Bildet sich neben Kaliumbisulfat beim Kochen von hydroxylamindisulfosaurem Kalium (s. S. 72) mit Wasser oder bei der freiwilligen Zersetzung, welche dieses Salz beim Aufbewahren erleidet. — *Darstellung.* Man vermischt die wäßrige Lösung der zerfallenen oder die Lösung der unveränderten Kristalle des hydroxylamindisulfosauren Kaliums, letztere nachdem sie einige Minuten gekocht hat, mit Ammoniak bis zur Neutralisation, fällt die Schwefelsäure durch Baryumchlorid und fügt zum Filtrat Barytwasser, wodurch ein weißer, kristallinischer Niederschlag von hydroxylaminmonosulfosaurem Baryum entsteht. Dieser liefert bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die wäßrige Säure, aus welcher durch Neutralisieren mit Kaliumhydroxyd das hydroxylaminmonosulfosaure Kalium gewonnen wird. Fremy. —

Schöne regelmäßige hexagonale Blätter von neutraler Reaktion. — Zerfällt beim Erhitzen in Kaliumbisulfat, Ammoniak und Sauerstoff. Fremy. Dieselben Produkte werden nach Fremy beim Kochen mit Alkalien gebildet. Nach Claus entweicht hierbei nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Stickstoffs als Ammoniak, [illegible] Rest gasförmig und als Stickoxydul. — Die mit kaltem Kaliumhydr[illegible] mischte wäßrige Lösung zeigt die Reaktionen des Hydroxylan[illegible] Nach Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 766) entsteht hie[illegible] nicht Hydroxylamin, sondern Sulfit und Hyponitrit. Ammoni[illegible] nicht, Sulfat und Stickstoff höchstens in unwesentlichen Menge[illegible] setzung ist bei Anwendung konz. Kalilauge nach kurzem E[illegible]

mehrtägigem Stehen in der Kälte vollständig, die Gasentwicklung rührt von der Zersetzung des gebildeten Hyponitrits her. Die Reaktion besteht wahrscheinlich in einer Dissoziation des hypothetisch gebildeten Dikaliumhydroxylamidosulfonats: $2KONK.SO_3K = (KON)_2 + 2K_2SO_3$. Beim Eindampfen mit Natriumkarbonat tritt Kohlendioxydentwicklung ein: natürlich zersetzt sich hierbei das gebildete Hyponitrit. DIVERS u. HAGA. Verdünnte Säuren oder Wasser zersetzen erst bei anhaltendem Kochen, so daß das Salz aus kochendem Wasser umkristallisiert und auch durch Abdampfen der wäßrigen Lösung kristallisiert erhalten werden kann. Bei der Zersetzung durch verdünnte Säuren treten Ammoniak, Schwefelsäure, Sauerstoff oder Stickoxydul auf. CLAUS (*Ann.* **158**, 85). — Die wäßrige Lösung reduziert Silber- und Goldsalze, mit Kupfersalzen erfolgt die Zersetzung nach: $2HONH.SO_3K + 2CuO + 2KOH = K_2SO_3 + K_2SO_4 + Cu_2O + N_2O + 3H_2O$; in sehr verdünnter Lösung hört dieselbe auf. DIVERS u. HAGA. — Die warme wäßrige Lösung entwickelt mit Manganhyperoxyd Sauerstoff. — Löst sich nicht in Alkohol. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 446; *Ann.* **56**, 333).

		Kristalle.	FREMY.	CLAUS.
K	39.1	25.86	25.99	25.70
2H	2	1.32	1.50	
N	14	9.27	9.50	9.40
S	32.1	21.23	21.75	21.33
4O	64	42.32		
$HO.NH.SO_3K$	151.2	100.00		

FREMY's Formel hat 1 At. Wasserstoff mehr. —

M. *Stickoxydschwefligsaures Kalium.* $K_2SO_3N_2O_2$. — Man leitet Stickoxyd durch eine Lösung von Kaliumsulfit, welche mit Kalilauge vermischt ist, oder ein Gemenge von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Schwefeldioxyd durch Kaliumhydroxyd. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **60**, 160). CLAUS (*Ber.* **4**, 509). — RASCHIG hatte scheinbar eine andere Modifikation erhalten, HANTZSCH (*Ber.* **27**, (1894) 3264), konnte nur ein Salz isolieren, welches dem RASCHIG'schen ähnlich war. In einer Diskussion zwischen ihm (*Ber.* **28**, (1895) 2751) und DIVERS u. HAGA (*Ber.* **28**, (1895) 996) wurde festgestellt, daß die Salze von PELOUZE u. RASCHIG immerhin so ähnlich sind, daß sie für identisch gehalten werden müssen. Zu demselben Resultat kommt auch LUXMOORE (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 1019). — Die Darstellung geschieht nach HANTZSCH auf folgende Weise: Von einer abgewogenen Menge Kaliumhydroxyd wird ein Viertel in einem geräumigen Rundkolben in wenig Wasser gelöst und durch Uebersättigen mit Schwefeldioxyd in Kaliumbisulfit verwandelt. Alsdann wird der Rest des Kaliumhydroxyds hinzugegeben, mit Wasser eben in Lösung gebracht und mit noch etwa dem gleichen Volum Wasser versetzt. Hierauf verdrängt man die Luft durch einen kräftigen Strom von in einem Gasometer angesammeltem Stickoxyd, schließt die Luft durch Aufsetzen eines am Zuleitungsrohr steckenden Gummistopfens ab und sättigt so den während der ganzen Operation kräftig zu kühlenden Kolbeninhalt unter wiederholtem Schütteln mit dem unter Gasometerdruck stehenden Gase. Die durch das überschüssige Kaliumhydroxyd ausgesalzenen Kristalle werden abgegossen und mit Eiswasser zweimal gewaschen. — DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1610) arbeiten in mehreren untereinander verbundenen Absorptionsgefäßen, aus welchen im Anfang die Luft durch Wasserstoff verdrängt wird. Die absorbierende Oberfläche muß so groß wie möglich sein. Bei einer Oberfläche von 1200 qcm kann man mit Hilfe einer 40 prozentigen Kaliumsulfitlösung, welche noch 5 % Kaliumhydroxyd enthält, in drei Stunden 70 g des Salzes gewinnen. — Schöne, glänzende, wasserhelle Nadeln, an trockener Luft haltbar, an feuchter sich langsam unter Hinterlassung von Kaliumsulfat zersetzend. HANTZSCH. — Farblose, unregelmäßig sechsseitige Säulen, denen des Salpeters ähnlich; geruchlos, schwach bitter und neutral. Bleibt bei 115° unverändert, zersetzt sich bei 130° in Stickoxyd und Kaliumsulfit. PELOUZE. Schon

bei 90° ist die Zersetzung quantitativ. Es bildet sich fast nur Stickoxydul, HANTZSCH. *Gef. u. Ber.* 20.18 N_2O. HANTZSCH. Daß PELOUZE Bildung von Stickoxyd beobachtete, ist nach DIVERS u. HAGA (*Ber.* 28, (1895) 996) auf Verunreinigungen zurückzuführen. Explodiert im Luftstrom im Oelbad bei 91°, im Luftbad bei 108°. Verlor bei 95° in $2^1/_4$ Stunden 10 %, weitere 10 % dann erst nach 12 Stunden. DIVERS u. HAGA. — Unlöslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, welche Lösung sich nur wenig zersetzt. PELOUZE. — Aus der Lösung entweicht Stickoxydul schon bei gelindem Erwärmen unter Brausen. Stickoxyd ist hierbei nicht nachweisbar. HANTZSCH. — Aus dem 4—5 fachen Gewicht 50—60° warmen, 1—1.5 % Kaliumhydroxyd enthaltenden Wassers, wenn auch mit großem Verlust, umkristallisierbar, besser durch Verdunsten der kalten Lösung im Exsikkator. Löslich in etwas mehr als 8 Teilen Wassers von 14.5°. DIVERS u. HAGA. — Aus der Lösung in schwacher Kalilauge kristallisiert hydroxylamindisulfosaures Kalium. RASCHIG (*Ann.* **241**, 231). Alle Säuren, selbst die schwächsten, sowie Platinschwamm, Silberoxyd, Baryumchlorid, Mangansulfat, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Bleizucker zersetzen das Kaliumsalz, jedoch langsamer als das Ammoniumsalz in 20 % Stickoxydul und 80 % Kaliumsulfat (Rechn. 20.16 und 79.84). PELOUZE. Baryumchlorid fällt nur ganz langsam, nach Säurezusatz jedoch sofort. Bildet Doppelsalze mit Schwermetallen. HANTZSCH. Wird in konz. alkalischer Lösung mittels Natriumamalgam im wesentlichen nach $N_2O_2K_2SO_3 + H_2 = H_2SO_3 + 2KNO$ reduziert; daneben entstehen etwas Ammoniak, Stickstoff und Stickoxyde, Sulfat, Sulfit, Amidosulfonat, jedoch kein Hydroxylamin. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 203; **69**, (1896) 1610). Bei Ausführung der Reduktion in der Kälte mittels Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak resp. Natronlauge bildet sich Hydrazin. DUDEN (*Ber.* **27**, (1894) 3498); vgl. auch DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 1098).

— Besitzt nach HANTZSCH (*Ber.* **27**, (1894) 3264) die Konstitution: $O\begin{cases}N.OK\\ |\\ N.SO_3K\end{cases}$,

nach RASCHIG: $ON—N\begin{cases}OK\\ SO_3K.\end{cases}$ Ist nach DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 203 u. 218; **67**, (1895) 1098) ein Derivat der Schwefel- und Untersalpetrigen Säure von der Formel $SO_2\begin{cases}O.N:N.OK\\ OK\end{cases}$, da nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Baryumchlorid die Gesamtmenge des Schwefels als Bariumsulfat ausfällt und da auf Zugabe von Alkohol äthylschwefelsaures Kalium entsteht.

N. *Kaliumsalz der Schwefelstickstoffsäure* $HO.SNO_3$. — 1. Gießt man eine nahezu gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd in Alkohol in eine konz. Lösung von Kaliumnitrit, so verschwindet der Geruch der schwefligen Säure, die Mischung gerät ins Sieden, läßt unter heftigem Aufschäumen Alkohol und viel Salpetersäureäthylester übergehen und gesteht zu einem steifen Kristallbrei, welcher, noch heiß auf Leinen gebracht, wenig weißes neutrales Kaliumsalz und viel einer grüngelben, nach Salpetersäureäthylester riechenden Mutterlauge liefert. Letztere erzeugt mit alkoholischer schwefliger Säure noch mehr Kaliumsalz. Sämtliches so erhaltene Salz erweist sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von größeren säulenförmigen Kristallen von N. und verfilzten Nadeln von Kaliumnitrit. — 2. Vermischt man die konz. wäßrige Lösung von Kaliumnitrit zuerst mit dem gleichen Vol. Alkohol, dann mit Wasser genau bis zum Verschwinden der erst entstandenen Trübung, so scheidet in kleinen Anteilen zugesetzte alkoholische schweflige Säure N. grobkörniger, kristallinisch und weniger durch Kaliumnitrit verunrei [illegible] wenig kaltes Wasser entfernt werden kann.

Die Kristalle erleiden beim Aufbewahren für [illegible]

welcher freie Säure und Kaliumsulfat erzeugt wird. Sie verpuffen schon unter 100°, schmelzen, entwickeln (falls nicht viel Kaliumnitrit anhängt) wenig rote Dämpfe, dann reichliche Mengen von Schwefelsäuredampf. Aus ihrer Lösung in 2 bis 3 Vol. Wasser von 40° kristallisiert nach 15 bis 20 Minuten hydroxylamindisulfosaures Kalium. Erhitzt man mit Wasser, so entwickeln die an Kaliumnitrit reichen Gemenge schon für sich, die daran ärmeren auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure stürmisch Stickoxyd und enthalten nun Schwefelsäure. Stark kaliumhydroxydhaltiges Wasser wirkt auch beim Kochen nicht oder wenig zersetzend und erzeugt keine Schwefelsäure, welche aber sogleich gebildet und als Baryumsulfat ausgeschieden wird, wenn man die alkalische und mit Baryumchlorid vermischte Lösung mit überschüssiger Salzsäure schüttelt. — Mit Bleidioxyd und Wasser nicht über 50° erwärmt, liefern die Kristalle dunkelviolettblaue Lösungen von trisulfooxyazosaurem Kalium (vgl. K.), welche sich rasch weiter zersetzen. — Kaliumhydroxyd oder Natronkalk entwickeln beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz dieser Schwefelstickstoffsäure einen Teil des Stickstoffs als Ammoniak. CLAUS (*Ber.* 4, 504). —

Dieses von CLAUS (*Ber.* 4, 504) beschriebene Salz hat zweifellos eine andere Zusammensetzung. Es ist wahrscheinlich unrein oder mit einem der früheren identisch. Es scheint jedoch in der späteren Literatur nicht identifiziert worden zu sein, muß daher hier noch angeführt werden. EPHR. —

O. *Salpetrig-schwefelsaures Kalium.* — $KO.SO_2.O.NO$. — Kaliumnitrit verschluckt wasserfreie Schwefelsäure und bildet zunächst das den Bleikammerkristallen (s. Bd. I) entsprechende Kaliumsalz, welches dann noch mehr Schwefelsäure aufnimmt. Dieselbe Verbindung wird bei Abwesenheit von Wasser aus Kaliumnitrat und flüssigem Schwefeldioxyd langsam gebildet und durch Zutritt von Wasser zerlegt. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* 4, 113).

P. *Salpetersaures mit saurem schwefelsaurem Kalium.* $KNO_3.KHSO_4$. — Die Lösung von Kaliumsulfat in warmer Salpetersäure liefert zuerst einige Kristalle von wasserhaltigem Kaliumbisulfat und von Salpeter, dann schiefe Säulen von 2.381 spez. Gew., bei 150° schmelzend, 39.23 % K_2O, 33.29 SO_3, 27.47 HNO_3 enthaltend, also der Formel $KHSO_4.KNO_3$ entsprechend (Rechn. 39.74; 33.71; 26.55). JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 70, 317). — FRIEDHEIM u. MOZKIN erhielten dasselbe Salz neben unverändertem KNO_3 bei der Einwirkung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. Kaliumnitrat. Dasselbe verliert bei 180° die Gesamtmenge des Wassers. (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 297).

Kalium und Selen.

A. *Einfach-Selenkalium. Kaliummonoselenid.* K_2Se. — a) *Wasserfrei.* — 1. Selen verbindet sich mit Kalium unter Feuererscheinung, wobei ein Teil des Selenkaliums sublimiert; bei Ueberschuß von Kalium mit Explosion. BERZELIUS. — 1 a) Man läßt auf in einem Eisentiegel über Koksfeuer geschmolzenes überschüssiges Kalium Selen einwirken und das überschüssige Kalium verdampfen. FONZES-DIACON (*Thèse, Paris* 1901, 13). — 1 b) Man läßt auf die Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak nicht überschüssiges Selen einwirken, wobei, weil vollständig unlöslich in flüssigem Ammoniak, K_2Se als amorphe weiße Masse ausfällt. HUGOT (*Compt. rend.* 129, (1899) 299). — 2. Man glüht Kaliumselenit oder -selenat in Wasserstoff oder mit Kohle. BERZELIUS. — WÖHLER u. DEAN (*Ann.* 97, 5; *J. B.* 1855, 596) verdampfen eine Lösung von Kaliumselenit mit Kohlepulver zur Trocknis und erhitzen das Gemenge in einer Glasretorte. Die Reduktion tritt lange vor dem Glühen, plötzlich, unter Feuererscheinung und halber Schmelzung der Masse ein. Hierbei entsteht Kaliumpolyselenid mit wenig Kaliummonoselenid, da es nicht gelingt, unterhalb der Reduktionstemperatur alles Wasser auszutreiben und dieses auf das anfangs gebildete Kaliummonoselenid oxydierend, Kaliumpolyselenid und etwas Selenwasserstoff bildend einwirkt. RATHKE (*Ann.* 152, 211; *J. B.* 1869, 252). — 3. Man schmilzt Selen mit Kaliumhydroxyd, wobei ein Gemisch von Kalium(poly)selenid und Kaliumselenit entsteht, oder — 4. mit Kaliumkarbonat, wobei das Kohlendioxyd ausgetrieben wird und dieselben Produkte entstehen. BERZELIUS. — 5. Man entwässert b vorsichtig. FABRE (*Ann.

Chim. Phys. [6], **10**, 506). — Nach (1) geflossen, stahlgrau, von kristallinischem Bruche und von einem der Schwefelleber ähnlichen Geschmack und Geruch. Nach 1 a) weiße, kristallinische Masse, an der Luft schnell rot werdend. Spez. Gew. 2.851. Nach (2) oben dunkelbraun, an den Wandungen zinnoberrot. Rathke (*J. prakt. Chem.* **95**, 16). Enthält stets Selen und Selenit, Fabre. Nach (3) erhalten schwarz, von braunem Pulver, schwammig, schmilzt noch nicht in der Glühhitze und ist reicher an Selen. — Das Kaliumselenid, welches überschüssiges Selen enthält, schwillt beim Uebergießen mit Salzsäure auf, entwickelt Selenwasserstoff und scheidet rote Flocken von Selen ab. Rathke. — In der Hitze braunschwarz, kalt hellrosa, äußerst hart, an der Luft zerfließlich und zersetzlich in Kaliumkarbonat, Selenit und Selen.

Bildungswärme $H_2Se_{Lös.} + K_2O_{Lös.} = K_2Se_{Lös.} + H_2O_{flüss.} + 3.76$ Kal. $H_2Se_{gas.} + K_2O_{Lös.} = K_2Se_{Lös.} + H_2O_{flüss.} + 8.46$ Kal. $2K_{Lös.} + Se_{fest} = K_2Se_{fest} + 39.71$ Kal. Fabre.

			Fabre.	Fonzes-Diacon.
2K	78	49.97	42.40	48.7
Se	78.8	50.03	51.38	49.2
K_2Se	156.8	100.00	93.78	97.9

b) *Mit 9 Mol.* H_2O. — In einer Lösung von 1 T. K_2CO_3 in $1^1/_2$ bis 2 T. H_2O ruft Selenwasserstoffgas sofort einen weißen Niederschlag hervor, der sich wieder löst und in feine Nadeln verwandelt. An der Luft äußerst veränderlich, sehr leicht löslich in Wasser, rein schneeweiß. Lösungswärme bei 14° —14.65 Kal. Fabre.

			Fabre.
2K	78.0	24.45	24.85
Se	78.4	24.77	25.90
$9H_2O$	162.0	50.78	49.25 (Diff.)
$K_2Se,9H_2O$	318.4	100.00	100.00

c) *Mit 14 Mol.* H_2O. — Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf eine Lösung von 1 T. K_2CO_3 in 3 T. H_2O. Biegsame, lange Nadeln von denselben Eigenschaften. Lösungswärme bei 13° —10.22 Kal. Fabre.

			Fabre.
2K	78	19.16	19.12
Se	78.8	19.36	19.12
$14H_2O$	252.0	61.48	61.48 (Diff.)
$K_2Se,14N_2O$	408.8	100.00	100.00

d) *Mit 19* H_2O. — Bei Verdünnung 1 : 5. Lange Kristalle. Lösungswärme bei 14° —9.60 Kal. Fabre.

			Fabre.
2K	78	15.64	15.57
Se	78.8	15.80	16.06
$19H_2O$	342.0	68.56	68.37 (Diff.)
$K_2Se,19H_2O$	498.8	100.00	100.00

Fonzes-Diacon konnte die Hydrate mit 14 und 19 Mol. H_2O nicht erhalten und hält ihre Existenz auch aus thermochemischen Gründen für wenig wahrscheinlich.

e) *Lösung.* — Das Kaliumselenid wird an der Luft feucht. Dasjenige mit überschüssigem Kalium löst sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu einer blaßroten Flüssigkeit. Das nach (1) oder (3) erhaltene, selenreichere gibt mit Wasser eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, aus welcher Säuren unter Entwicklung von Selenwasserstoff Selen fällen. — Eine, Kaliumselenid neben Kaliumselenit enthaltende Lösung bildet sich beim Kochen von Selen mit Kalilauge. — Das nach (4) dargestellte selenreichere Kaliumselenid gibt mit wenig Wasser eine dunkelbraune Lösung, welcher durch mehr Wasser ein großer Teil des Selens gefällt w

Sämtliche Lösungen des Kaliumselenids schmecken hepatisch und setzen an der Luft das Selen als rotes Pulver ab. BERZELIUS. — Mit seleniger Säure bildet Kaliumselenid unter Ausscheidung von Selen Kaliumselenit RATHKE (*J. prakt. Chem.* **95**, 16).

B. *Dreifach-Selenkalium.* — K_2Se_3. — Man löst 10 g Arsensäure in konz. Kalilauge (aus 18 g KOH), andererseits 16 g Selen in 22 g Kaliumhydroxyd und Wasser, vermischt beide Lösungen nach dem Erkalten und läßt an einem kühlen Ort 24 Stunden stehen. Es scheidet sich an der Oberfläche metallisches graues Selen ab, während die Flüssigkeit darunter fast völlig zu kleinen, braunen Nädelchen erstarrt. Braun, im reflektierten Licht dunkelbraun, fast metallisch glänzend, an den dünneren Enden rot durchscheinend. Ohne deutliche Kristallform, jedoch mit charakteristischen Längsstreifen auf den Prismenflächen. An der Luft zu einer gelbbraunen Flüssigkeit zerfließlich, die sich bald unter Zersetzung mit grauem Selen bedeckt. Gibt mit viel Wasser zunächst eine braune Lösung, welche sich sehr bald unter Bildung von Selenwasserstoff und Abscheidung von Selen zersetzt. In verdünntem Alkali etwas haltbarer. Bei Säurezusatz entweicht Selenwasserstoff, während Selen ausfällt. Beim Erwärmen schmilzt der Körper in seinem Kristallwasser zu einer braunen Flüssigkeit, färbt sich dann schwarz und ist in Wasser nicht mehr klar löslich. CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 117).

		CLEVER u. MUTHMANN.
2K	67.52	66.90
3Se	22.22	22.72
$2H_2O$	10.26	10.06
$K_2Se_3,2H_2O$	100.00	99.68

C. *Vierfach Selenkalium.* — K_2Se_4. — Man trägt in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak einen Ueberschuß von Selen ein. Die entstehende Flüssigkeit ist bei —25° braun und dick, sie wird bei —55° fest. Beim Verdunsten des Ammoniaks hinterbleibt K_2Se_4 als kristallinische, braune Masse, leicht in Wasser mit violetter Farbe löslich. Die wäßrige Lösung scheidet beim Stehen an der Luft Selen ab und zersetzt sich auf Zusatz von Säuren unter Entwicklung von Selenwasserstoff und Abscheidung von Selen. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 299). Löslich in flüssigem Ammoniak.

D. *Kaliumhydroselenid.* — $K_2Se_{Lös.} + H_2Se_{Lös.} = 2KHSe_{Lös.} + 3.385$ Kal. FABRE.

E. *Selenigsaures Kali.* — a) *Neutrales.* K_2SeO_3,xH_2O. Durch Sättigen von K_2CO_3 mit seleniger Säure. Läßt sich durch Abdampfen, nicht durch Abkühlen der Lösung in Kristallkörnern erhalten, BERZELIUS; nur schwierig in reinem Zustande erhältlich, da es leicht Spuren Selen abscheidet. MUSPRATT. Kristallisiert aus der syrupdicken Lösung in vierseitigen, sehr zerfließlichen Tafeln. NILSON (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 253). — Schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben Masse, die beim Erkalten wieder weiß wird. BERZELIUS. Zersetzung durch Kohle bei Kaliumselenid, (S. 84) durch Schwefeldioxyd bei selendithions. Kalium (S. 88). Schmeckt unangenehm, reagiert stark alkalisch. MUSPRATT. Löst sich fast nach allen Verhältnissen in Wasser, nicht in Alkohol, welcher es aus der wäßrigen Lösung als Oel abscheidet. MUSPRATT (*J. Chem. Soc.* **2**, 52; *Ann.* **70**, 274; *J. B.* **1849**, 249).

b) *Einfach-saures.* $KHSeO_3$. — K_2CO_3 wird mit seleniger Säure behandelt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagiert. Schießt aus der bis zum Syrup eingeengten Lösung schwierig in federartigen Kristallen an, die sich zuletzt zu einer festen Masse vereinigen. BERZELIUS. Kristallisiert in seiden-

glänzenden Kristallen, am besten aus nur schwach saurer Lösung. MUSPRATT. Sehr hygroskopische Tafeln, welche bei 100° Wasser verlieren. NILSON. Verliert beim Erhitzen langsam die Hälfte der Säure. Nur wenig in Alkohol löslich, BERZELIUS, welcher es aus der wäßrigen Lösung als bald kristallinisch erstarrendes Oel fällt. MUSPRATT. Enthält 28.05 % K_2O (Rechn. 25.68 K_2O). MUSPRATT. —

c) *Vierfach-saures.* BERZELIUS. $KHSeO_3,H_2SeO_3$. NILSON. — Nicht kristallisierend und schnell zerfließend. BERZELIUS. Luftbeständige glänzende Säulen, welche bei 100° zu einer klebrigen Masse schmelzen und Wasser verlieren. NILSON. Identisch mit F? (MUTHMANN u. SCHÄFER.)

F. *Pyroselenigsaures Kalium, saures.* — $KHSe_2O_5 + H_2O$. — Eine Lösung von 3 g $KCl.2SeO_2.2H_2O$ (S. 131), wird mit 1 g frisch bereitetem Silberoxyd versetzt, nach Beendigung der Reaktion filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Farblose, rhombische, prismatische Kristalle, die nach 8 stündigem Erhitzen auf 98° nur ca. $^2/_3$ ihres Gesamtwassergehalts verlieren. MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1014). NILSON *Nova acta Upsal.* Ser. III, Bd. 9 Heft 2, 2. Abh. 13. Vielleicht identisch mit Ec?

		MUTHMANN u. SCHÄFER.
K_2O	15.87	16.14
$4SeO_2$	75.00	74.63
$3H_2O$	9.13	—
$KHSe_2O_5,H_2O$	100.00	

G. *Selensaures Kalium.* a) *Neutrales.* — K_2SeO_4. — Man elektrolysiert eine Lösung von selenigsaurem Kalium unter Anwendung eines Platinblechs als Anode und eines Platindrahts als Kathode, bis eine herausgenommene Probe in einer angesäuerten Kaliumjodidlösung keine Jodausscheidung mehr hervorruft. MÜLLER (*Ber.* **36**, (1903) 4262). — 2. Durch Schmelzen von seleniger Säure (oder von Selenblei) mit Kaliumnitrat. Das nach dem Kaliumnitrat anschießende neutrale Kaliumselenat hat genau die Gestalt und die optischen Verhältnisse [siehe über diese TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 9, 682)] des neutralen Kaliumsulfats, verpufft auf glühenden Kohlen und löst sich fast eben so leicht in kaltem, wie in heißem Wasser. MITSCHERLICH (*Pogg.* 9, 623). — Rhombisch. ∞P : ∞P = 120°25'; 2P$\breve{\infty}$: 2P$\breve{\infty}$ (oben) = 68°12'. MITSCHERLICH (*Pogg.* **18**, 168). — a : b : c = 0.5731 : 1 : 0.7319. Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (110), (011), (021), (102), (111), (112), (132). Gemessen: (100) : (110) = 29°48'. (110) : (010) = *60°11', (110) : $(1\bar{1}0)$ = 59°36', (001) : (011) = 36°16', (011) : (021) = 19°26', (021) : (010) = *34°20', (011) : (010) = 53°45', (010) : (111) = 65°44', (001) : (112) = 36°25', (112) : (111) = 19°26', (001) : (111) = 55°49', (111) : (110) = 34°11', $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 65°48', $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 72°52', (001) : (102) = 32°31'. Berechnet: (110) : (130) = 30°0', (130) : (010) = 30°11', (001) : (012) = 20°6', (012) : (011) = 16°6', (021) : (031) = 9°51', (031) : (010) = 24°29', (100) : (111) = 44°9', (111) : (011) = 45°51', (100) : (112) = 59°3', (112) : (012) = 30°57', (111) : $(1\bar{1}1)$ = 48°34', (010) : (112) = 72°51', (112) : (102) = 17°9', (110) : $(1\bar{1}1)$ = 65°17', $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{2}1)$ = 48°57', (110) : $(1\bar{1}2)$ = 72°34', $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{1}1)$ = 34°31', (130) : (111) = 44°14', (111) : $(1\bar{1}2)$ = 45°33', $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{2}1)$ = 45°46', $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 44°27', (130) : (112) = 59°6', (112) : $(0\bar{1}1)$ = 61°36', $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 59°18'. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **71**, 846). — Auch gemessen von TOPSÖE (*Tidskr. för Phys. og. Chem.* **8**, 203).

Spez. Gew. 3.074—3.077 bei 18—21°, PETTERSSON (*Nova Acta, Upsala* 1872), 3.0657 TUTTON; 3.052 TOPSÖE. Molekularvolumen 71.91 PETTERSSON; 72.02 TUTTON. 100 g Wasser lösen bei 12° 115.0 g des Salzes TUTTON, bei 0° 110.5 g, bei 20° 112.8 g, bei 100° 122.2 g. Die Löslichkeit wird ausgedrückt durch die Formel $\pm\,^{100}_{20}S = 52 + 0.025t$. ETARD (*Compt.*
106, (1888) 741). Spez. Gew. der Lösung: Konzentration 35.76, 1.
41.79, 1.4385; 50.00, 1.5590. TUTTON. Refraktionsindices bei gew. T

Lichtart	Schwingungen parallel der a Achse	b Achse	c Achse
Li	1.5413	1.5320	1.5357
C	1.5418	1.5325	1.5362
Na	1.5446	1.5352	1.5390
Tl	1.5478	1.5383	1.5421
F	1.5518	1.5421	1.5460
G	1.5576	1.5478	1.5517

Weitere sehr ausführliche Angaben über optische Eigenschaften siehe bei Tutton.

			Mitscherlich.
K_2O	94.3	42.55	42.16
SeO_3	127.4	57.45	57.84
K_2SeO_4	221.7	100.00	100.00

b) *Saures.* $KHSeO_4$. — Eine Lösung von a, mit derselben Menge Selensäure versetzt, welche sie enthält, liefert beim Abdampfen in der Wärme oder über konz. Schwefelsäure zunächst beträchtliche Mengen von nicht meßbaren Blättchen, dem $^3/_4$-gesättigten Kaliumsulfat (S. 54) sehr ähnlich. Aus der Mutterlauge werden, besonders durch Erwärmen und langsames Erkalten große farblose, wasserhelle Kristalle des sauren Salzes erhalten. — Rhombisch, isomorph mit dem schwefels. Salz (S. 56), dem aber Marignac eine andere Stellung gab. Die Kristalle sind von pyramidalem Habitus, indem die Pyramiden P und 3P3 vorherrschen. Außerdem treten auf die Pinakoide $\infty P\bar{\infty}$ und $\infty P\breve{\infty}$, letzteres stärker entwickelt, und die Brachydomen $P\breve{\infty}$ und $2P\breve{\infty}$. — P : P (Mittelkante) = 88°39'; 3P3 : 3P3 (Mittelkante) = 115°59'; P : $\infty P\breve{\infty}$ = *71°18',5; P : P (brachydiag. Polkante) = 142°37'; P : 3P3 = 153°16'; 3P3 : $\infty P\breve{\infty}$ = 135°25'; P : $\infty P\bar{\infty}$ = *141°37'; $P\breve{\infty}$: $P\breve{\infty}$ (oben) = 131°44'; $2P\breve{\infty}$: $2P\breve{\infty}$ (oben) = 96°16'. Bisweilen sind die Kristalle in der Richtung der Brachydiagonale sehr gestreckt, so daß die Domenflächen sich stark entwickeln. Sehr oft hemimorph, indem die eine Fläche des Brachypinakoids bis zum Mittelpunkte vordringend, die eine Hälfte der Kristalle verschwinden läßt. Topsöe (*Selens. Salte*, Kopenhagen 1870, 13).

H. *Perselensaures Kalium.* — Als Anodengefäß dient ein Becherglas von 150 ccm Inhalt, als Anode ein Platinblech von ca. 15 qcm Oberfläche; als Kathodengefäß ein poröser in die Lösung eingehängter Tiegel, als Kathode Platinfolie. An der Anode befindet sich eine mit etwas Selensäure angesäuerte gesättigte Lösung von selensaurem Kalium, an der Kathode verdünnte Selensäure. Kühlt man auf 4°, so beginnt die Ausscheidung bei Anwendung eines Stromes von 2.5—3 Amp. nach einigen Stunden. Weißer, fester Körper, der nie frei von Selen erhalten wurde, und höchstens 74.44 % Perselenat enthielt. Gibt in wäßriger Lösung beim Erwärmen Sauerstoff ab, oxydiert MnO_2 in der Hitze zu $KMnO_4$. Dennis u. Brown (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 358).

Kalium, Schwefel und Selen.

A. *Selendithionsaures Kalium.* K_2SeSO_3 mit unbekannten Mengen Kristallwasser. — Bildung u. Darst. vgl. die Säure, Bd. I. Große farblose glänzende sechsseitige Tafeln, stets sehr dünn. Zerfließt an feuchter Luft, verwittert neben konz. Schwefelsäure zu einem weißen Pulver durch teilweisen Verlust an Kristallwasser, der Rest des Wassers läßt sich nicht ohne Zersetzung entfernen. Bräunt sich beim Erhitzen durch Bildung von Kaliumpolyselenid. Zerfällt mit Wasser in Selen und Kaliumsulfit, kann daher nicht durch Umkristallisieren vom anhängenden Kaliumsulfit und Kaliumthiosulfat befreit werden. Bei wiederholtem Verdunsten an kohlensäurehaltiger Luft entstehen selentrithions. Kalium, Kaliumthiosulfat und -karbonat. Bildet beim Digerieren mit Silbersulfid Kaliumthiosulfat und Selensilber. Cyanqueck-

silber bildet beim Kochen äquimolekulare Mengen von Kaliumsulfat und Selenquecksilber, woraus sich das Verhältnis von Schwefel zu Selen und die Zusammensetzung des Salzes ergibt. Siehe die übrigen Zersetzungen Bd. I. RATHKE (*J. prakt. Chem.* **95**, 1; *J. B.* **1865**, 144).

B. *Selentrithionsaures Kalium.* $K_2SeS_2O_6$. — Bildung, Darstellung und Zersetzung vgl. Selentrithionsäure (Bd. I). Schlanke, farblose, luftbeständige Prismen, welche über Schwefelsäure oder bei 100° nicht an Gewicht verlieren. RATHKE (*J. prakt. Chem.* **95**, 1; *J. B.* **1865**, 144). Monoklin, von prismatischem Habitus durch Ausdehnung der Kristalle nach der Orthodiagonale. In der Zone derselben liegen vorwaltend 0P und ∞P∞, untergeordnet erscheint das Orthodoma P∞. Das Prisma ∞P bildet eine Zuschärfung an den Enden der Orthodiagonale; zwischen ∞P und 0P liegt, mehr oder weniger ausgedehnt, oft ganz fehlend, die Hemipyramide P. — ∞P : ∞P (an der Orthodiagonale) = *112°42′; ∞P : P = *142°6′; P : P (an der Orthodiag.) = *98°22′; ∞P∞ : 0P = 110°15′; 0P : P∞ = 133°41′; P : P∞ = 130°49′; P : 0P = 116°50′; ∞P : 0P = 101°3′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis über $^1/_2$° ab. WERTHER u. RATHKE (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 34).

	Kristalle.		RATHKE.
2K	78.3	24.64	24.77
Se	79.4	24.98	24.63
2S	64.1	20.17	19.21
6O	96	30.21	
$K_2SeS_2O_6$	317.8	100.00	

Kalium und Fluor.

A. *Fluorkalium.* a) *Neutrales.* KFl. — Fluor verwandelt Kalium unter lebhaftem Erglühen in Kaliumfluorid. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 224). Fluorwasserstoffsäure bildet mit Kalium unter lebhafter Erhitzung und Entwicklung von Wasserstoff Kaliumfluorid, auch BFl_3, $SiFl_4$ und andere Fluormetalle werden durch Kalium unter Bildung von Kaliumfluorid zersetzt. Vgl. auch Fluorwasserstoffsäure. —

α) *Wasserfreies.* — 1. Man versetzt eine Lösung von Flußsäure in Platingefäßen mit Kaliumhydroxyd oder -karbonat (GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **2**, 18)), so daß die Säure noch etwas vorwaltet, dampft ab und glüht. BERZELIUS. — 2. Man glüht K_2SiFl_6 oder $KBFl_4$ mit Erdalkalioxyd. REICH (*D. R.-P.* 96226 (1898)). — Kristallisiert aus der wäßrigen Lösung beim Abdampfen unter 40° in farblosen, oft säulenförmig verlängerten, oft mit quadratisch trichterförmig vertieften Flächen versehenen Würfeln, welche unter der Glühhitze schmelzen, scharf salzig schmecken, alkalisch reagieren und an der Luft schnell zerfließen. BERZELIUS. Spez. Gew. 2.454 BOEDEKER (*J. B.* **1860**, 17); 2.096 bei 21.5°. CLARKE (*Americ. J. Sci. (Sill.)* [3] **13**, 291). — Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 3.04 mal so schnell, als die gleiche Menge Chlornatrium. NORTON u. ROTH (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155). — Giftig; verursacht Uebelkeit, Speichelfluß, Erbrechen und Diarrhöe, event. den Tod. BALDWIN (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, 517). — Das durch Glühen dargestellte Kaliumfluorid reagiert nicht alkalisch, wohl aber, wenn man es einige Zeit mit Wasser kocht. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 17). —

Bildungswärme: $K_{fest} + Fl_{gasf.} = KFl_{fest} + 115.2$ Kal. BERTHELOT (*Thermo-chimie* **2**, (1897) 180.)

Wird durch kalte konz. Schwefelsäure und durch Chlor zersetzt. Läßt sich (mit Borsäure, H. SCHIFF, und) mit Kieselsäure zu einer glasartigen, nach dem Erstarren milchweißen Masse zusammenschmelzen. BERZELIUS. Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. —

			FREMY.	
K	39.14	67.26	66.2	67.7
Fl	19	32.74	33.8	32.3
KFl	58.14	100.00	100.0	100.0

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Dampft man eine Lösung von Kaliumfluorid ab, bis auf dem Boden der Schale Kristalle erscheinen und gießt von diesen ab, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu langen Prismen; dieselben werden aus der konz. wäßrigen Lösung durch Alkohol gefällt, H. Rose (*Pogg.* 55, 554), oder durch Abdampfen im Vakuum erhalten. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] 47, 27). Schmilzt unter Wasserverlust beim Erhitzen und gibt einen zu Würfeln gestehenden Rückstand. Fremy. — 100 g Wasser lösen bei 18° 92.3 g KFl + $2H_2O$. Die Lösung enthält 48 % des Salzes; spez. Gew. 1.502. Mylius u. Funk (*Ber.* 30, 1718). — Bei der Elektrolyse der Lösung konnte Bildung von Hypofluoriten oder Fluoraten nicht beobachtet werden, jedoch entwickelt sich viel Ozon. Pauli (*Z. Elektrotechn.* 3, 474).

Neutralisationswärme: KOH_{fest} + $HFl_{flüss.}$ = KFl_{fest} + H_2O_{fest} + 30.98 Kal. Wenn alles gelöst: 16.12 Kal. Thomsen, Guntz. Bildungswärme von $KFl.2H_2O$: KOH_{fest} + $KFl_{flüss.}$ + H_2O_{fest} = $KFl.2H_2O_{fest}$ + 34.17 Kal. Wenn $HFl_{gasf.}$ = ... 41.41 Kal. Guntz (*Compt. rend.* 97, 256, 1588; 98, 842; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3, 17). Lösungswärme: KFl_{fest} + Aq (18°) = $KFl_{Lös.}$ ... + 3.6 Kal. Moissan; ... + 3.4 Kal. Favre. Lösungswärme: $KFl.2H_2O$ + nAq (20°) = $KFl_{Lös.}$ ... — 1.10 Kal. Moissan. —

Löst sich nicht in Alkohol Berzelius; löst sich in verdünntem Alkohol und leicht in einer Lösung von Kaliumacetat. A. Stromeyer. Die wäßrige Lösung ätzt Glas.

			H. Rose.	Fremy.
KFl	58.14	61.76		
$2H_2O$	36	38.24	39.44	39.6
$KFl,2H_2O$	94.14	100.00		

b) *Einfach-saures.* KFl.HFl. — Aus Fluorwasserstoffsäure und neutralem Kaliumfluorid oder aus der Säure und zur Sättigung unzureichendem Kaliumhydroxyd. Berzelius. Durch Umkristallisieren vom etwa vorhandenen Kaliumsilicofluorid zu trennen. Fremy. — Wird auch durch Abdampfen von a) mit Essigsäure oder alkoholischer Benzoesäure erhalten. Borodine (*Compt. rend.* 45, 553; *J. B.* 1862, 264). — Quadratische Tafeln. 0P, P, ∞P. — P : P an den Seitenkanten = 80°44'; an den Endkanten = 125°30'. Sénarmont (Rammelsberg's *Neueste Forsch.* 1857, 13; *J. B.* 1857, 128). Bei rascherem Abdampfen bildet sich ein fester durchscheinender Körper, der aus breiten, sich durchkreuzenden Blättern besteht. — Lösungswärme KFl.HFl + $400H_2O$ = 6.0 Kal. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3, (1884) 5).

Schmilzt in der Hitze mit wenig Gewichtsverlust, gibt bei anfangendem Glühen wasserfreie Flußsäure ab (vgl. Bd. I, Fluorwasserstoffsäure) und hinterläßt Kaliumfluorid. Berzelius. Greift nach dem Trocknen im Vakuum Glas, in dem es aufbewahrt wird, sehr langsam an. Fremy. Löst sich leicht in reinem, schwierig in Flußsäure haltigem Wasser. Berzelius. Löst sich leicht in einer konz. Lösung von Kaliumacetat. Wird aus der konz. wäßrigen Lösung durch Alkohol gefällt, aber löst sich in verdünntem Alkohol. A. Stromeyer. Zersetzt beim Schmelzen viele Mineralien. W. Gibbs (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] 37, 355; *J. B.* 1864, 684).

			Berzelius.	Fremy.	Borodine.	Gore.
KFl	58.14	74.41	74.9	74.5	74.52	74.43
HFl	20	25.59	25.1	25.5		25.57
KFl,HFl	78.14	100.00	100.0	100.0		100.00

Gore (*J. Chem. Soc.* [2] 7, 372; *J. B.* 1869, 225). Berzelius fand 1.29, Borodine 1.43 % H (Rechn. 1.28). —

c) *Zweifachsaures.* — KFl.2HFl. — Darstellung analog der des dreifachsauren, (s. bei d, Darstellung 2.). — Flüssig bei 105°, in der Kälte kristallinische Masse. Eigenschaften analog denen des dreifachsauren. Moissan (*Compt. rend.* 106, (1888) 547).

d) *Dreifachsaures.* — KFl.3HFl. — 1. Kristallisiert beim Abkühlen der Lösung von 5—6 g des einfachsauren Salzes in 10 g Fluorwasserstoffsäure auf —23° in weißen Kristallen. — 2. Man dampft die Lösung von 1 Mol. KFl und 3 Mol. HFl im Oelbade bei 85° ein. Es hinterbleibt eine klare Flüssigkeit, welche keine Säuredämpfe mehr abgibt und bei 68° zu einer sehr harten Kristallmasse erstarrt. Zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und stößt dabei Säuredämpfe aus. In trockener Luft, sogar im Vakuum, verliert es jedoch keine Säure. In Wasser löst es sich schnell unter starker Abkühlung und Zersetzung in einfachsaures Salz und Fluorwasserstoffsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen. Bei 100° geschmolzen reagiert es nicht mit kristallisiertem Silicium, bei starkem Erhitzen tritt jedoch Erglühen und lebhafte Entwicklung von Siliciumfluorid ein. Geschmolzen greift es energisch Kieselsäure an und zersetzt Karbonate. Reagiert sehr heftig mit Schwefelsäure, konz. Ammoniak und Kalilauge. Moissan.

Bildungswärmen saurer Kaliumfluoride; Guntz (*Bull. soc. chim.* **13**, 114):

KFl flüss. + HFl flüss. = KFl. HFl flüss. — 0.33 Kal. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 5).

KFl.2HFl fest	+	HFl „	=	KFl.3HFl fest	+ 5.1 „	Guntz.
KFl.HFl „	+	HFl „	=	KFl.2HFl „	+ 6.5 „	
KFl „	+	HFl „	=	KFl. HFl „	+ 13.9 „	
KFl.HFl „	+	HFl „	=	KFl.2HFl „	+ 6.5 „	
KFl.HFl „	+	2HFl „	=	KFl.3HFl „	+ 11.6 „	
KFl „	+	2HFl Gas	=	KFl.2HFl „	+ 35.2 „	
KFl „	+	3HFl „	=	KFl.3HFl „	+ 47.1 „	

B. *Fluorkalium-Wasserstoffperoxyd.* — KFl,H_2O_2. — Man löst 1 Mol. Kaliumfluorid in 2 Mol. 15%igem Wasserstoffsuperoxyd, säuert mit einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure an und konzentriert bei 50° so weit, als dies ohne lebhafte Zersetzung möglich ist. Die gekühlte Lösung wird dann im Scheidetrichter mit Alkohol behandelt, die untere Schicht nochmals ausgeschüttelt und im Exsikkator verdunstet. — Harte, große, nadelförmige, monokline Kristalle, nicht zerfließlich aber leicht löslich; bleiben bis 70° unverändert, erleiden bei 110° langsam Gewichtsverlust. Nach seinen physikalischen Eigenschaften, wie Molekulardepression, Verteilung zwischen Aether und Wasser, als additionelle Verbindung aufzufassen. Tanatar (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 255).

		Tanatar.
KFl	63.05	—
H_2O_2	36.95	36.20
$KFl.H_2O_2$	100.00	

Kalium und Chlor.

A. *Kaliumsubchlorid.* K_2Cl. — Blankes Kalium bedeckt sich in einem Strom von vollkommen trockenem Chlor mit einer wahrscheinlich aus Subchlorid bestehenden purpurroten Schicht, welche im Vakuum erhitzt in Kalium und Kaliumchlorid zerlegt wird. Cowper (*J. Chem. Soc.* **43**, 153; *Chem. N.* 47, (1883) 70). — Bildung aus Kaliumchlorid durch gewisse Strahlungen, vgl. Kaliumchlorid (S. 95). — Wird als dunkelblaue Masse durch Zusammenschmelzen von Kalium mit Kaliumchlorid im Wasserstoffstrome erhalten und zersetzt sich mit Wasser in Kali Kaliumhydroxyd und Wasserstoff. H. Rose (*Pogg.* **120**, 1; *J. B* Geschmolzenes Kaliumchlorid bildet bei der Elektrolyse ein chlorid. Kirchhoff u. Bunsen (*Pogg.* **113**, 345).

B. *Chlorkalium.* — *Digestivsalz*, *Sal digestivum* s. *febri*

Sylvin, *Leopoldit*, *Schätzellit*, *Hövelit.* — Kalium entzündet sich im Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur [vorzüglich leicht, wenn das sich bildende Salz durch fortwährendes Schütteln abgelöst wird, MERZ u. WEITH (*Ber.* 6, 1518), und verbrennt mit roter Flamme lebhafter als im Sauerstoff zu Kaliumchlorid. DAVY. Ganz reines Kalium entzündet sich in Chlor erst über seinem Schmelzpunkt und bedeckt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur mit einer roten Kruste. COWPER (*Chem. N.* 47, (1883) 70). Flüssiges Chlor greift Kalium überhaupt nicht an. GAUTHIER u. CHARPY (*Compt. rend.* 113, 597). Bei — 80° behält es im Chlor seinen Glanz. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* 20, 817; *Ann.* 56, 160). Es entzieht dem Magnesiumchlorid und vielen anderen Chlormetallen das Chlor. — Kaliumjodid geht im Chlorstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur und in trockenem Zustande leicht in Kaliumchlorid über; Kaliumbromid nur bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* 18, 77). Andere Bildungsweisen s. Bd. I, Chlormetalle; Verhalten des Kaliums und Kaliumkarbonats gegen flüssige Salzsäure Bd. I, Chlorwasserstoffsäure. Aus einer Lösung von Kaliumsulfat fällt durch Einleiten von Salzsäure 70 % des Salzes als Kaliumchlorid aus. MARGUERITTE (*Compt. rend.* 43, 50; *J. B.* 1856, 113).

A. Technische Darstellung. 1. *Aus Stassfurter Abraumsalzen.* a) Aus *Sylvin.* In reinem Zustande KCl. — Der Sylvin ist farblos, weiß oder rötlich, von perlartigem Glasglanz, 1.9824 REICHHARDT, 2.025 spez. Gew. BISCHOF; isolierte Kristalle sind Oktaeder oder Würfeloktaeder, mehr fettglänzend als die Steinsalzkristalle. A. FRANK (*Ber.* 1, 122). — Im Sylvin von Staßfurt fand REICHHARDT (*Arch. Pharm.* [2] 127, 34) 52.4 K, 47.4 Cl. Ein Sylvin (Knistersalz) von Staßfurt zeigte parallel den Würfelflächen verlaufende Einschlüsse von Schwefelwasserstoffgas (3.01 % des Vol). Seine Analyse ergab: KCl 99.239 %, NaCl 0.242 %, $MgCl_2$ 0.0890 %; $CaSO_4$ 0.0730 %, H_2S 0.0023 %, Rückstand 0.1080 %, Schmelzverlust (ohne H_2S) 0.2847 %. Summe 100 %. SCHIMPFF (*Z. Kryst.* 25, 92). Sylvin kommt in zu kleinen Mengen vor, als daß die technische Verarbeitung lohnt. Früher (bis 1875) wurde das Vorkommen in Kalusz ausgebeutet, E. PFEIFFER (*Kaliindustrie* 1887, S. 77, 260). — b) Aus *Karnallit.* In reinem Zustande KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$ mit 26.76 KCl, 34.50 $MgCl_2$, 38.74 K_2O, meistenteils durch geringe Mengen von Fe_2O_3 rötlich gefärbt. Durchschnittszusammensetzung des Rohkarnallits 15.7 % KCl, 21.5 % NaCl, 21.3 % $MgCl_2$ mit 0.2 % $MgBr_2$, 0.3 % $CaCl_2$, 13 % $MgSO_4$, 2 % unlösl.; 26.2 % K_2O, was entsprechen würde 58.4 % Karnallit, 21.5 % Steinsalz, 15 % Kieserit ($MgSO_4$,H_2O), 1.5 % Tachhydrit ($CaCl_2$,$MgCl_2$,$12H_2O$), 1.6 % Bischofit ($MgCl_2$,$6H_2O$), 2 % Anhydrit, Thon, Boracit, Sand und Eisenglimmer. (PFEIFFER, S. 131.) — Der Normalgehalt des Rohkarnallits wird zu 16 % KCl entsprechend 60 % reinen Karnallits angenommen. — Die Verarbeitung ist im wesentlichen ein Lösungs- und fraktionierter Kristallisationsprozeß: das gebrochene und ev. gemahlene Material wird in, durch direkten Dampf von 110 bis 120° geheizten, eisernen Lösekesseln in $MgCl_2$-lauge von 25 bis 30° Bé. gelöst, wobei KCl und $MgCl_2$ in Lösung gehen. In besonderen Klärgefäßen setzen sich Kieserit und Thonschlamm ab, worauf sich in Kristallisiergefäßen aus der Lauge von 35° Bé. in 2 bis 3 Tagen ein Gemenge von (im Durchschnitt) 56.5 % KCl, 23.15 % NaCl, 5.81 % $MgCl_2$, 1.54 % $MgSO_4$, 13.80 % H_2O abscheidet (Erste Salze). Durch wiederholtes Behandeln mit so wenig kaltem Wasser, daß gerade nur Bedeckung eintritt, geht infolge der eintretenden Temperaturerniedrigung hauptsächlich NaCl in Lösung, sodaß ein Produkt, welches nach dem Calcinieren 82.5—87.5 % KCl, 14.2—11 % NaCl, den Rest $MgCl_2$, $MgSO_4$ und H_2O enthält, resultiert, (Niedergrädiges KCl.) Durch allmähliches Verdampfen der Mutterlauge der ersten Salze von etwa 32° Bé. in Flammrohrpfannen oder Vakuumapparaten erhält man zunächst Bühnensalze mit 49 bis 68 % NaCl und sehr wenig KCl, deren Verarbeitung nicht lohnt (Düngemittel), sodann in Kristallisierkästen einen künstlichen Karnallit („Doppelsalz“ genannt). Derselbe enthält 60—100 % Karnallit (mit fast der Gesamtmenge des Kaliums), außerdem NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$ und H_2O. Die verbleibende Mutter-

lauge („Endlauge") wird auf Brom (Rubidium, Cäsium) verarbeitet, oder dient zum Lösen des Rohkarnallits- (s. o.), oder wird verworfen. Das „Doppelsalz" wird durch siedendes Wasser in Lösung gebracht (Spez. Gew. 31° Bé. bei 105°), dieselbe durch etwas Kalkmilch geklärt und in Kristallisierkästen abgekühlt, wobei sich die sog. „zweiten Salze" abscheiden. Diese werden, wie oben erläutert, mit kaltem Wasser ein- oder zweimal gedeckt, wodurch hochgrädiges KCl erhalten wird. Zus.: 89.78—98.58 % KCl, 8.10—0.22 % NaCl, 0.20—0.07 $MgCl_2$, 0.12—0.40 % $MgSO_4$, 0.25 % $CaSO_4$, 0.15—0.32 % unlösl., der Rest H_2O. Dasselbe wird getrocknet; die Raffinationsmutterlauge kehrt, ebenso wie sämtliche Decklaugen in den Kreislauf des Prozesses zurück. — c) Aus *Hartsalz* von Leopoldshall. Gemenge von 18—20 % Sylvin, 40—50 % Kieserit, 30—40 % Steinsalz, 3—8 % Wasser. Verarbeitung auf KCl durch einen Löseprozeß: BAUER (*Chem. Z.* **27**, (1903) 1268). — d) Aus *Kainit*, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $6H_2O$. α) Wird derselbe mit der bei dem Prozeß selbst fallenden Mutterlauge bei 2—4 Atm. Druck erwärmt, so erleidet er nach: 3 Mol. Kainit = $2[K_2SO_4,2MgSO_4 + H_2O] + 2KCl + MgCl_2 + 16H_2O$ Zersetzung. Ersteres ist schwer löslich und gibt bei Behandlung mit wenig Wasser Schönit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $6H_2O$). Die Waschlauge dient zum Aufschließen neuer Mengen von Kainit, die Mutterlauge geht zur Fabrikation von KCl. PRECHT (*D. R.-P.* 10637). — β) Bei einem Verfahren von BASCHE (*D. R.-P.* 10642) wird aus einer konzentrierten Kainitlösung durch $MgSO_4$ zuerst Kaliummagnesiumsulfat gefällt, aus der Lauge durch $MgCl_2$ das NaCl abgeschieden, worauf die letzten Laugen beim Erkalten Karnallit geben, der wie beschrieben, weiter verarbeitet werden kann. — γ) Man entzieht dem zerkleinerten Kainit das gesamte Kaliumchlorid dadurch, daß man ihn mit Magnesiumchloridlaugen kocht, die trübe Flüssigkeit von dem aus Steinsalz und Anhydrit bestehenden Bodensatz abgießt, den darin aufgeschwemmten Kainit absitzen und sodann abkühlen läßt, wobei „künstlicher Karnallit" auskristallisiert. ALKALIWERKE WESTEREGELN (*D. R.-P.* 50596). — δ) Man stellt künstlichen Karnallit dadurch her, daß man Mutterlaugen der Kainitverarbeitung oder Kainitlösung selbst in zwei Teile teilt, ein Drittel bis die Hälfte davon in der Siedehitze mit der, der angewandten Kainitmenge äquimolekularen Menge Sylvinit behandelt, noch heiß vom ungelösten Steinsalz abgießt, und mit dem Rest der Kainitlösung oder Mutterlauge vereinigt; beim Erkalten scheidet sich fast chlornatriumfreies Kaliummagnesiumsulfat aus, durch Verdampfen der Laugen erhält man Karnallit. DUPRÉ (*D. R.-P.* 53237). —

Ein allgemeines Verfahren zum Extrahieren von Kaliumchlorid (oder Kaliumsulfat) aus natürlichen Mineralien oder sonstigen Gemischen ist nach MEYERHOFFER (*D. R.-P.* 92812 und 98344) das folgende: Bei 116° schmelzendes Magnesiumchloridhexahydrat (s. d) löst bei dieser Temperatur etwa 1 % Karnallit, und mit steigender Temperatur so viel mehr KCl, daß bei ca. 265° die Zusammensetzung der Schmelze derjenigen des Karnallits entspricht. Bei 265° schmilzt also Karnallit als solcher ohne Zusatz von $MgCl_2 + 6H_2O$, während Verunreinigungen, besonders NaCl und $MgSO_4 + 7H_2O$ zurückbleiben. Rohkarnallit kann also dadurch gereinigt werden, daß er mit je nach der Temperatur wechselnden Mengen des Hexahydrats oder bei 265° als solcher geschmolzen und die Verunreinigungen entfernt werden. Auch läßt sich auf Grund dieses Verhaltens aus einem Gemenge die Gesamtmenge des KCl herauslösen. —

Literatur über die Staßfurter Gewinnungsmethoden. PFEIFFER, (*Kaliindustrie* **1887**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1889**, 257 (JANET); KUBIERSCHKY, (*Z. angew. Chem.* **1896**, 413); KRAUSE (*Dingl.* **217**, 44). — Frühere Beschreibungen der Staßfurter Darstellungsweisen von C. SCHRADER (*Z. Ver. deutscher Ingen.* **1862**, 347; *Techn. J. B.* **1862**, 219); FR. MOHR (*Dingl.* **174**, 164; *Techn. J. B.* **1864**, 196); A. FRANK (*Techn. J. B.* **1864**, 196); F. MICHELS (*das.* **1865**, 281); E. FUCHS (*Bull. soc. d'encour.* **1865**, 146 u. 209; *Techn. J. B.* **1865**, 290); L. JOULIN (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, 323 u. 401; **4**, 329; **6**, 98, 177 u. 355); A. STROMEYER (*Mitt. hannov. Gewerbever.* **1866**, 186; *Techn. J. B.* **1866**, 210); F. MICHELS (*Z. Ver. deutscher Ingen.* **12**, 569; *Techn. J. B.* **1868**, 276). —

Aus der *Schönebecker Salzsoole* wurde nach dem Auskristallisieren von Kochsalz eine Mutterlauge erhalten, welche 0.069 % Brom, außerdem Kochsalz, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat enthält. Ferner bildet sich ein Pfannenstein, hauptsächlich

Kochsalz, daneben schwefels. und Chlorverbindungen von Kalium, Magnesium und Calcium enthaltend. Man laugt letzteren mit Wasser aus, vermischt die konz. Lösung mit der Mutterlauge, wobei Gips niederfällt, versiedet die Flüssigkeit in Salzpfannen und erhält nacheinander Kristallisationen von Kochsalz, Magnesiumkaliumsulfat und Karnallit. Bei weiterem Abdampfen bei 70° fällt reines, hierauf kaliumhaltiges Kochsalz nieder, beim Erkalten kristallisieren noch Kalium- und Magnesiumsalze, endlich bleibt eine Magnesiumchlorid und -bromid enthaltende Mutterlauge. M. Hermann (*J. prakt. Chem.* **60**, 284).

2. *Aus Seewasser.* Man läßt Seewasser in flachen Bassins, den Salzgärten, während der heißen Jahreszeit freiwillig verdunsten, wobei es nacheinander absetzt a) bei einer Konz. von 7° B. ein Gemenge von Calciumkarbonat und aus dem Boden der Salzgärten stammendem Eisenhydroxyd; — b) bei 15 bis 25° B. Gips, dem sich zuletzt etwas Kochsalz beimengt; — c) bei 26° B., wo es $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums einnimmt, die größte Menge des Kochsalzes; — d) bei 28 bis 32° B. ein Gemenge von Kochsalz mit 1 bis 2 % Magnesiumsulfat. Die jetzt bleibende Mutterlauge von 32° B., deren Menge 2.4 % des Meerwassers beträgt, setzt, wenn sie durch weitere Konz. 32 bis 35° B. erreicht hat, — e) ein Gemenge von gleichen Teilen Kochsalz und Bittersalz; — f) zwischen 35 und 37° B. das *Sommersalz* ab, welches außer den vorigen Salzen Magnesiumkaliumsulfat und Magnesiumkaliumchlorid enthält. Indem man dieses Sommersalz in Wasser von 90 bis 100° auflöst und die Lösung abkühlen läßt, scheidet sich die Hälfte alles Kaliums als Magnesiumkaliumsulfat ab, die andere Hälfte bleibt gelöst und wird dadurch gewonnen, daß man die Mutterlauge mit Hilfe des Carré'schen Apparates auf — 15 bis 17° abkühlt, das abgeschiedene Glaubersalz beseitigt, weiter einengt, das Kochsalz, welches sich hierbei absetzt, herauszieht und die Mutterlauge bei 130° Temperatur mit einer kochenden Magnesiumchloridlösung von 34° B. vermischt. Aus dieser 36° B. zeigenden Mischung kristallisiert der Rest des Kaliums als Karnallit. So erhält man 55 % des im Meerwasser enthaltenen Kaliums als schwefels. Magnesiumdoppelsalz, 45 % als Kaliummagnesiumchlorid, welche Salze beide durch Auflösen in Wasser unter Bildung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid zerlegt werden. Balard (*Bull. soc. d'encourag.* **1865**, 567; *Techn. J. B.* 1865, 296). Merle (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 63; *Techn. J. B.* **1868**, 285). Usiglio (*Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, 172; *J. B.* **1849**, 643).

Auch aus den Mutterlaugen vieler Salzsoolen, aus Varec oder Kelp (vgl. Bd. I, Joddarstellung) gelegentlich bei Darstellung von Weinsäure bei der Reinigung des Salpeters wird Kaliumchlorid gewonnen. — Aus dem Grünsand von New-Jersey gewinnt H. Wurtz (*Sill. Am. J.* [2] **10**, 329; *J. B.* **1850**, 638) durch Glühen mit Calciumchlorid und Auslaugen den ganzen Kaliumgehalt als Kaliumchlorid. — Aus der Asche von gewissen Gramineen, Polygonaceen und Aroideen oder von Farnkräutern im Inneren Afrikas gewonnenes Speisesalz hat die folgende Zusammensetzung: Dybowski u. Demoussy (*Compt. rend.* **116**, (1893) 398).

KCl	K_2SO_4	Unl. Stoffe	Na_2SO_4
67.98	28.73	1.17	1.65
64.26	29.28	4.26	0.75
53.96	36.87	7.35	1.25

B. Darstellung von chem. reinem Kaliumchlorid.

Alles durch wiederholtes Umkristallisieren oder in anderer Weise gereinigte Kaliumchlorid enthielt noch Spuren von Natriumchlorid, Kieselsäure und Thonerde, welche letzteren sich beim Schmelzen des Salzes als glänzende Pünktchen abscheiden und von denen der flüssig gebliebene Anteil des Salzes nach dem Erstarren eines Teils abgegossen werden kann. Auch indem man kieselsäurehaltiges Kaliumchlorid mit $^1/_{10}$ Ammoniumchlorid und Ammoniumplatinchlorid glüht und schmilzt, setzt sich die Kieselsäure mit dem Platin zu Boden und kann abgesondert werden. Stas (*Unters. über Atomgew. u. Proport.* 250).

Eigenschaften. Weiße oder farblose Kristalle des tesseralen Systems. Fast immer Würfel, welche oft säulenförmig verlängert sind, oft Kochsalz ähnliche trichterförmige Gruppen bilden. Aus roher [illegible] lösung oder bei Gegenwart von Kaliumjodat, Rammelsberg, [illegible]

eder, bei Gegenwart von Bleioxyd auch Rhombendodekaeder, von Quecksilberchlorid Granatoeder, von manchen Kohlenwasserstoffen Leucitoeder erhalten. BUCHNER's Erfahrungen über die Bildung durchsichtiger Würfel siehe beim Natriumchlorid. Beschleunigt man die Kristallisation durch Temperaturänderung oder setzt man Alkohol oder eine gelatinöse Substanz zu der Lösung, so erhält man doppelbrechende, durch Flüssigkeitseinschluß meist trübe Kristalle. BEN SAUDE (*Bull. soc. min.* **6**, 260). Am Sylvin hergestellte Aetzfiguren lassen die pyroedrische Hemiedrie erkennen. BRAUNS (*N. Jahrb. Mineral.* **1**, 113).

Spez. Gew. (gegen Wasser von 3°9 JOULE u. PLAYFAIR, H. SCHRÖDER, bei 15° STOLBA):

KIRWAN.	KARSTEN.	KOPP. STOLBA.	JOULE u. PLAYFAIR.	BUIGNET.	FILHOL.	SCHIFF.	H. SCHRÖDER.
1.836	1.915	1.945	1.978	1.986	1.994	1.995	1.998

Spez. Gew. bei 0° 1.995, beim Schmelzpunkte 1.612 QUINCKE; bei 800—1000° 1.450—0.00057 (t—900). BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350).

Luftbeständig. Verknistert in der Hitze, schmilzt und gesteht beim Erkalten zu einer glasartigen farblosen oder zu einer kristallinischen Masse mit würfliger Textur, welche beiden Formen ein verschiedenes spez. Gew. zeigen. Auch nach dem Schmelzen ganz neutral und nicht hygroskopisch. STAS. Verflüchtigt sich in der Glühhitze unzersetzt (vgl. Bd. I, Chlormetalle); schon beim Schmelzen verliert es etwas an Gewicht. STAS. — Schmp. 800.0° V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140; 734° CARNELLEY; 740° LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300). — Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 0.776, BUNSEN, 0.923 NORTON u. ROTH (*J. Amer. Chem. Soc.* **19**, 155) mal so schnell, als die gleiche Menge Natriumchlorid.

Löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung. 30 T. Kaliumchlorid in 100 T. Wasser von 13°2 gelöst, erniedrigen die Temperatur auf +0°6, also um 12°6. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 55). 20 T. Sylvin mit 80 Wasser von 18°75 geben 7°25, also Temperaturerniedrigung um 11°5. BISCHOF. Dampfdruckverringerung in 1 %iger Lösung 0.450 × 7.6. RAOULT (*Compt. rend.* **87**, 167). S. auch HANAMANN (*Pharm. Viertelj.* **13**, 7). — Der Gefrierpunkt der Lösungen liegt für je 1 g Kaliumchlorid in 100 g Wasser 0.446° RÜDORFF (*Pogg.* **114**, 63; *J. B.* **1861**, 56), 0.455° unter 0°. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, 505). Die gesättigte Lösung gefriert bei —10°9, diese Temperatur wird auch durch Vermischen von 30 T. Kaliumchlorid von —1° mit 100 T. Schnee erhalten. RÜDORFF (*Pogg.* **125**, 337; *J. B.* **1864**, 94). — Tension der gesättigten Lösung bei 20° 13.55 mm. LESCOER (*Compt. rend.* **103**, 1128). — 100 T. Wasser lösen bei 0° 29.31 GAY-LUSSAC, 28.5 MULDER, GERARDIN, T. Kaliumchlorid. Die gesättigte Lösung enthält auf 100 Wasser beim

	MULDER.	LEGRAND.	GAY-LUSSAC.	KREMERS.
Siedpunkt:	107°65	108°3	109°6	110°
KCl	58.5	59.40	59.26	

Ferner lösen 100 T. Wasser bei

10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
32.0	33.4	34.7	37.4	40.1	42.8	45.5	48.3	51.0	53.8	56.6

T. Kaliumchlorid nach MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 39), mit Berücksichtigung der Versuche von GAY-LUSSAC, KARSTEN, GERLACH und eigener. Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen = 28.51 + 0.2837 [illegible] COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 411). Die Löslichkeit ist nach GAY-LUSSAC [illegible] und GERARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 319; *J. B.* 1865 [illegible] und steigt für jeden Grad über 0° um 0.272 [illegible] MULDER nicht für die Temp [illegible] it eine abweichende [illegible] ne ge-

bogene logarithmische Linie darstellbar. — Die bei 16° gesättigte Lösung zeigt 1.077 spez. Gew., STOLBA (*J. prakt. Chem.* 97, 503), die bei 17°5 gesättigte mit 33.24 KCl auf 100 Wasser 1.1635 spez. Gew. KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin 1843, 85). Spez. Gew. der Lösungen bei 15° und einem Gehalte von

1	5	10	15	20	24	24.9 %
1.0065	1.0325	1.0658	1.1004	1.1361	1.1657	1.1723

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, 281; *J. B.* 1859, 43).

Spez. Gew. der Lösung bei 20.1°. BARNES u. SCOTT (*J. phys. Chem.* 2 (1898), 536).

% KCl	36.43	24.79	13.17	6.610	3.456	1.197
Spez. Gew.	1.1853	1.1215	1.0617	1.0297	1.0148	1.0040

Tabellen von H. SCHIFF (*Ann.* 108, 326; *J. B.* 1858, 37), KREMERS (*Pogg.* 96, 62; *J. B.* 1855, 294); das Volum der Lösung bei Temperaturen bis 150° beträgt, wenn m die Grammzahl KCl in 100 ccm Wasser bedeutet:

m	
3.94	$v = 1.0536 + 0.000728\ (t-110) + 0.0000042\ (t-110)^2$.
8.05	$v = 1.0528 + 0.000840\ (t-110)$.
15.76	$v = 1.0528 + 0.000758\ (t-110) + 0.0000011\ (t-110)^2$.

ZEPERNICK u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 669). Tabellen über die Volumveränderung einer 10 bis 20%igen Lösung zwischen 0° und dem Siedepunkt von GERLACH (*J. B.* 1859, 47), Formeln für die Ausdehnung dieser Lösungen zwischen 0 und 200° von SORBY (*Phil. Mag.* [4] 18, 81; *J. B.* 1859, 50). Tabellen über Ausdehnung zwischen 20 und 80° NICOL (*Phil. Mag.* [5] 23, 385) über Kompressibilität der Lösungen, RÖNTGEN u. SCHNEIDER (*Wiedem. Ann.* [2] 29, 165). SCHUMANN (*Wiedem. Ann.* [2] 31, 14). — Innere Reibung einer Normallösung 0.978. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 1, 285).

Siedetemperatur (S) der wäßrigen Lösung: (a = gKCl in 100 g H_2O.)

S:	100	101	102	103	104	105	106	107	108	108.5
a:	0	9.2	16.7	23.4	29.9	36.2	42.4	48.4	54.5	57.4

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27 (1887) 438).

Leitfähigkeit in Wasser-Alkoholgemischen, ROTH (*Z. physik. Chem.* 42, 209). — Dissoziationswärme bei 35° — 362 cal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 9, 339). Leitfähigkeit bei 25°, $\mu\infty$: 141.5 BOLTWOOD (*Z. physik. Chem.* 22, 85).

Leitvermögen bei verschiedenen Temperaturen; (ältere Angaben vgl. LENZ (*Mém. Acad. St. Pétersburg* [5] 26, Nr. 3) bei 18° (KOHLRAUSCH u. MALTBY (*Ber. Berl. Akad.* 1899, 665).

Normalität:	0	0.0005	0.002	0.01	0.1
Molek. Leitf.:	(131.4)	128.11	126.31	122.43	112.03

bei 140° (NOYES u. COOLIGDE (*J. Americ. Chem. Soc.* 26, 134).

Normalität:	0	0.00185	0.093
Molek. Leitf.:	(572)	538.2	449.1

bei 218° (NOYES u. COOLIGDE).

Normalität:	0	0.00169	0.0845
Molek. Leitf.:	(845)	788.3	634.6

bei 281° (NOYES u. COOLIGDE).

Normalität:	0	0.00151	0.0745
Molek. Leitf.:	(1041)	956.9	731.4

bei 306° (NOYES u. COOLIGDE).

Normalität:	0	0.000349	0.00139	0.00699	0.0705
Molek. Leitf.:	(1125)	1057.7	1022.3	943.1	731.2

Dissoziationsgrad $\left(\frac{A}{A_0}\right)$ (NOYES u. COOLIGDE).

Normalität:	18°	140°	218°	281°	306°
0.0005	97.5	—	—	—	93.4
0.002	96.1	94.1	92.7	91.3	89.5
0.01	93.2	—	—	—	82.0
0.1	85.2	78.3	73.3	67.2	61.0

Verhalten wäßriger Lösuugen von Chlorkalium gegen Lösungen anderer Salze und gegen Salpetersäure.

Chlorkalium mit Ammoniumnitrat. — Lösungen beider Salze von gleicher Konz. erwärmen sich beim Vermischen. WINKELMANN. Ammoniumnitrat löst sich in gesätt. Kaliumchlorid nur unter Aussonderung von Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid in gesätt. Ammoniumnitrat nur unter Abscheidung von Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid.

(*Philos. der Chemie*, Berlin **1843**, 107). Die durch Erwärmen von Wasser mit einem Ueberschuß eines Gemenges von Kaliumchlorid und Ammoniumnitrat bereitete Lösung, abgekühlt und vom ausgeschiedenen Salzgemenge abgegossen, zeigt einen wechselnden, von dem Verhältnis beider Salze im angewandten Salzgemenge abhängigen Gehalt an Chlor. Kalium und Ammonium. Die abgegossene Lösung verringert ihren Gehalt an Chlor und an Kalium, wenn sie aufs neue mit Ammoniumnitrat erwärmt und wieder abgekühlt wird, und nimmt dabei noch Ammoniumsalz auf; in gleicher Weise mit Kaliumchlorid behandelt wird sie unter Aufnahme von Chlor und Kalium ammoniumärmer. Eine durch Erwärmen von 80 g Ammoniumnitrat und 30 g Kaliumchlorid mit 50 g Wasser bereitete Lösung, welche auf 14° abgekühlt und vom ausgeschiedenen Salzgemenge getrennt ist, verändert ihre Temperatur beim Eintragen (nicht von Salpeter oder von Salmiak, aber) sowohl von Kaliumchlorid (hierbei steigt die Temperatur von 14 auf 15°6), wie auch von Ammoniumnitrat (hier sinkt die Temperatur von 14 auf 12°); die Lösung verhält sich somit verschieden von der aus Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid bereiteten Lösung (vgl. S. 36) Rüdorff. Beim Auflösen von 4 Unzen Kaliumchlorid und 4 Unzen Ammoniumnitrat in 8 Unzen Wasser von 18° sinkt die Temperatur auf — 2°, also um 20°. Hanamann (*Pharm. Viertelj.* **13**, 10).

Chlorkalium mit schwefels. Ammonium. — Die durch Erwärmen von Wasser mit einem Ueberschuß beider Salze (44 KCl, 66 $(NH_4)_2SO_4$, 100 H_2O) bereitete und auf 14° abgekühlte Lösung zeigt eine von der aus Kaliumsulfat und Ammoniumchlorid bereiteten abweichende Zusammensetzung und wird weiter verändert durch Erwärmen und Wiederabkühlen sowohl mit Kaliumchlorid wie auch mit Ammoniumsulfat. Kaliumchlorid scheidet dabei einen Teil der Schwefelsäure und des Ammoniums, Ammoniumsulfat scheidet einen Teil des Chlors und den größeren des Kaliums aus der Lösung aus. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 565).

Chlorkalium mit Chlorammonium. — Aus der Mischung der wäßrigen Lösungen von Chlorkalium mit Chlorammonium kristallisieren Mischkristalle teils in Form von Würfeln, teils in Form von Dendriten. Chevreuil (*Compt. rend.* **85**, (1877) 493). — Ammoniumchlorid vermag sich in einer gesättigten Kaliumchloridlösung nicht ohne gleichzeitige Abscheidung von Kaliumchlorid zu lösen. Kaliumchlorid überzieht sich in einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid sogleich mit Flocken und Dendriten von Ammoniumchlorid. Karsten (*Philos. der Chem.* Berlin **1843**, 88). 100 T. Wasser lösen bei

	15°	18°75			22°	Siedhitze.		
	Rüdorff.	Mulder.	Karsten.	Karsten.	Rüdorff.	Mulder.		
KCl	16.97	34.4	16.27	—	19.1	58.5	21.9	—
NH_4Cl	28.90	—	29.83	37.02	30.4	—	67.7	87.3

Hierbei ist es einerlei, ob man das Wasser zuerst mit einem der Salze und hierauf mit dem anderen oder mit beiden zugleich sättigt. Karsten. Auch verändert die bei Ueberschuß jedes der beiden Salze bereitete und von diesem Ueberschuß abgegossene Lösung ihre Zusammensetzung weder durch Eintragen von Ammoniumchlorid noch von Kaliumchlorid. Rüdorff (*Pogg.* 148, 463). Die bei 18°75 gefällten Mengen stehen zueinander in dem Atomverhältnis von 2 : 1 (gef. 72.4 KCl, 27.6 NH_4Cl; Rechn. 73.6 u. 26.4), die bei 18°75 gelöst bleibenden im Atomverhältnis 2 : 5 (gef. 35.3 KCl, 64.7 NH_4Cl; ber. 35.8 u. 64.2); die bei Siedhitze gelöst bleibenden wie 1 : 4 (gef. 24.4 KCl, 75.6 NH_4Cl; ber. 25.8 u. 74.2). Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 156). S. auch v. Hauer (*J. prakt. Chem.* **103**, 119). — Lösungen beider Salze von gleicher Konz. erwärmen sich beim Vermischen. A. Winkelmann (*Pogg.* **149**, 492).

Chlorkalium mit salpetersaurem Kalium. — Lösungen beider Salze von gleicher Konz. erwärmen sich beim Vermischen. Winkelmann. Eine gesättigte Lösung von Kaliumnitrat löst Kaliumchlorid nur unter gleichzeitiger Ausscheidung von Kaliumnitrat, gesättigtes Kaliumnitrat löst Kaliumchlorid ohne alle Aussonderung von Kaliumchlorid, diese beiden Lösungen, sowie die durch ein Gemenge beider Salze gesättigte, zeigen dasselbe spez. Gew. Karsten (*Philos. der Chem.* Berlin **1843**, 91). 100 T. Wasser bei 12°9 1. mit Kaliumnitrat; 2. zugleich mit Kaliumnitrat und Kaliumchlorid; 3. mit Kaliumchlorid allein gesättigt; 4., 5. und 6. ebenso bei 15°3 behandelt halten:

	Mulder.	Kopp.	Mulder.	Mulder.	Kopp.	Mulder.	Rüdorff.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
KNO_3	23.9	18.8	—	26.3	18.9	—	19.1
KCl	—	28.5	32.8	—	28.8	33.5	35.2

Also tritt stets das Salz $KNO_3,2KCl$ in Lösung (gef. in Lös. [2] 39.8 KNO_3, 60.2 KCl; in Lösung [5] 39.6 und 60.4; Rechn. 40.4; 59.6). Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 165). Kopp (*Ann.* **34**, 264). 100 T. Wasser bei 20° mit beiden Salzen zugleich gesättigt, enthalten die unter 7 angegebenen Mengen, auch ändert Eintragen von Kaliumnitrat oder von Kaliumchlorid in die abgegossene Lösung ihre Beschaffenheit nicht. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 465).

Chlorkalium [illegible] *ersäure* und *salpetersaures Kalium mit Salzsäure.* — Aus der Lösung von [illegible] verdünnter Salpetersäure scheiden sich bei freiwilligem

Verdunsten Kristalle von Kaliumchlorid aus, welche wieder verschwinden, so daß bei völligem Eintrocknen nur Kaliumnitrat bleibt. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei höherer Temperatur oder konz. Salpetersäure unter Entwicklung von Chlor. — Die Lösung von Kaliumnitrat in mäßig verdünnter Salzsäure setzt bei freiwilligem Verdunsten anfangs Kaliumchlorid ab, das sich dann vermindert und bei beginnendem Trockenwerden ganz verschwindet, so daß der trockene Rückstand, falls die Temperatur nicht über 4 bis 5° stieg, kaum Kaliumchlorid enthält. Menge und Konzentration der Salzsäure vermehrt das Kaliumchlorid im Rückstande, so daß endlich bei wiederholtem Aufgießen von Salzsäure auch ohne Wärme aller Salpeter zu Kaliumchlorid wird. KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin 1843, 168).

Chlorkalium mit schwefels. Kalium. — 2 Mol. Kaliumchlorid schmelzen mit 1 Mol. Kaliumsulfat sehr leicht zur durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zur homogenen durchscheinenden strahligen oder körnigen Masse erstarrt. DÖBEREINER. Eine neutrale Lösung von Kaliumsulfat löst Kaliumchlorid nur unter Ausscheidung von Kaliumsulfat, eine neutrale Lösung von Kaliumchlorid löst etwas Kaliumsulfat ohne solche Ausscheidung. KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin 1843, 90). Die bei 18°75: 1. mit Kaliumchlorid allein; 2. zuerst mit Kaliumchlorid, hierauf mit Kaliumsulfat; 3. zugleich mit beiden Salzen; 4. zuerst mit Kaliumsulfat, hierauf mit Kaliumchlorid; 5. mit Kaliumsulfat allein gesättigte Lösung enthält auf 100 T. Wasser:

	1.	2.	3.	4.	5.
KCl	34.5	32.96	33.12	33.12	—
K_2SO_4	—	1.79	1.75	1.83	10.8

2 bis 4 nach KARSTEN. Die mit beiden Salzen zugleich gesättigte Lösung enthält nach KOPP (*Ann.* 34, 264) auf 100 Wasser bei

	14°8			15°8			16°1		
KCl	33.5	28.2	—	33.6	27.9	—	33.6	27.1	—
K_2SO_4	—	2.0	10.3	—	2.3	10.4	—	3.3	10.4

G. J. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 1864, 204).

Kaliumchlorid löst sich nicht in Alkohol, und in solchem von 96 Volumproz. nicht bei 15° oder niedrigerer Temperatur. Bei 20° lösen 100 Gewichtsteile des letzteren 0.04, bei 25° 0.06, bei 30° 0.20 T. KCl. Wasserreicherer Alkohol löst Kaliumchlorid weniger reichlich als das in ihm enthaltene Wasser für sich tun würde; die Löslichkeit steigt für Alkohol gleicher Stärke proportional der Temperatur. Für stärkeren Alkohol ist der Einfluß der Temperatur auf die Steigerung der Löslichkeit geringer als bei schwächerem.

100 g Alkohol von spez. Gew. (D) bei 0° lösen bei 0° S Teile und bei t° über 0, S + t Teile Kaliumchlorid.

Nach GERARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] 5, 139; *J. B.* 1865, 40).

D	0.9904	0.9848	0.9793	0.9726	0.9573	0.9390	0.8967
S	23.2	19.9	15.7	11.9	7.1	4.2	1.89
t	0.27	0.255	0.233	0.205	0.162	0.125	0.061

Bei 15° lösen 100 T. Alkohol von p Gewichtsprozenten (S. spez. Gew.) die nachstehenden Mengen Kaliumchlorid:

p:	10	20	30	40	50	60	80
S:	0.984	0.972	0.958	0.940	0.918	0.896	0.848
KCl:	19.8	14.7	10.7	7.7	5.0	2.8	0.45

100 T. eines Gemisches von 40% Methylalkohol mit 60 Wasser lösen bei derselben Temperatur 9.3 T. H. SCHIFF (*Ann.* 118, 365; *J. B.* 1861, 87). — Unlöslich in Propylalkohol. SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* 14, 272). — Fällung im Gemisch mit Kaliumbromid und Baryumchlorid aus wäßriger Lösung durch Alkohol oder Aceton: TAYLOR (*J. physik. Chem.* 1, 718). —

In wasserfreier flüssiger Salzsäure bleibt Kaliumchlorid unverändert (vgl. Bd. I, Chlorwasserstoffsäure); durch Einleiten von Salzsäure wird es aus seiner wäßrigen Lösung gefällt. MARGUERITTE (*Compt. rend.* 43, 50; *J. B.* 1856, 113). Fällt man eine gesättigte Lösung des Salzes mit Salzsäure, so ist die Summe der in der Lösung befindlichen Wasseräquivalente + KCl-Aequivalente + Aequivalente eine Konstante. JEANNEL (*Compt. rend.* 103, 381). Nach I
rend. 104, 433) ist die Summe der Aequivalente Salz und Säure eine
Es verschluckt unter hohem Druck unter Aufschwellen viel Ammoniak, aber verliert es rasch wieder an der Luft. WEY

362). Dem gesättigten wäßrigen Kaliumchlorid entzieht konz. Kalilauge bei 12° Wasser und fällt es, bis die Konz. $KOH,6H_2O$ erreicht ist. BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**,1 111). — Ueber Löslichkeit von Gemischen mit Kaliumjodid und -bromid. ETARD (*Compt. rend.* **110**, 186). Löst sich in wäßrigem 20%igen Kaliumacetat. A. STROMEYER. —

Ist schwieriger zersetzbar als Kaliumjodid, namentlich nicht durch die Bd. I, Jodmetalle, genannten Körper. SCHÖNBEIN. Wird in der Hitze durch Wasserdampf unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Salzsäure zersetzt, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je weniger die Zersetzung vorgeschritten ist. Wenn ein Viertel des Chlorides in Hydroxyd verwandelt ist, so bleibt die Reaktion überhaupt stehen. SPRING (*Ber.* **18**, 345). Schwefel erzeugt in schmelzendem Kaliumchlorid etwas Kaliumsulfid. A. VOGEL (*Schw.* **21**, 71). Bildet geschmolzen mit Schwefel Kaliumsulfid und Chlorschwefel. BEMELMANS (*D. R.-P.* 49628). — Bildet bei niederer Temperatur mit SO_2 eine Verbindung. FOX (*Z. physik. Chem.* **41**, (1892) 458). Umsetzung mit Kieserit und Zersetzung durch Schwefelsäure s. beim Kaliumsulfat (S. 49). Färbt sich unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen, GOLDSTEIN (*Ann. Wied.* **54**, (1895), 371; desgl. im zugeschmolzenen Rohr im Natrium- oder Kaliumdampf bei beginnender Rotglut dunkelheliotrop. GIESEL (*Ber.* **30**, (1897) 157). Radiumstrahlen färben in einem violetten Glasrohr eingeschlossenes Kaliumchlorid violett. ACKROYD (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 108). Schmeckt wie Kochsalz. — Giftig. Maximaldose bei kleinen Tieren pro kg Gew. subkutan 0.5 g. RICHET (*Compt. rend.* **101**, 707). Wirkt auf den quergestreiften Froschmuskel anfangs erregend, später stark lähmend. HARNACK u. DIETRICH (*Arch exp. Path.* **19**, 153). —

Bildungswärme: $K_{fest} + Cl_{gasf.} = KCl_{fest} + 102.8$ Kal. BERTHELOT (*Thermochimie* **2**, (1897) 180). Das Molekulargewicht entspricht bei 2000° der Formel KCl. NERNST (*Nachr. Akad. Wiss. Göttingen* **1903**, 75).

	STAS, berechnet und gefunden.		BERZELIUS.	MARIGNAC.
K	39.137	52.466	52.598	52.455
Cl	35.457	47.534	47.402	47.555
KCl	74.594	100.000	100.000	100.000

C. *Unterchlorigsaures Kalium.* — Die wäßrige unterchlorige Säure verbindet sich mit Kalilauge unter Wärmeentwicklung, welche, falls man nicht beim Mischen abkühlt, Zersetzung zu Kaliumchlorid und Kalichlorat bewirkt. BALARD. Die Lösung zeigt das bei der unterchlorigen Säure beschriebene Verhalten. Für Darstellung vgl. auch die Methoden zur Darstellung von Natriumhypochlorit. — Reaktionswärme: $6Cl + 3K_2O_{Lös.} = 3KClO_{Lös.} + 3KCl_{Lös.} + 762$ Kal. Reaktionswärme für 1 Mol.: $Cl_2 + K_2O_{Lös.} + 25.4$ Kal. Neutralisationswärme: $Cl_2O_{Lös.} + K_2O_{Lös.} + 9.6$ Kal. $3KClO = KClO_3 + 2KCl + 18$ Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, 384). Ueber das Verhalten von Chlor gegen Alkalilösungen vgl. bei Chlor. —

Wäßriges *Chlorkali, Eau de Javelle*, ist die durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumhydroxyd oder -karbonat dargestellte Flüssigkeit, welche auf 1 Mol. Kaliumhypochlorit 1 Mol. Kaliumchlorid enthält. Eine ähnliche Flüssigkeit wird durch Fällen von wäßrigem Chlorkalk mit Kaliumkarbonat erhalten. Vgl. Bd. I. — Leitet man (aus 10 T. Kochsalz entwickeltes) Chlor zu 24 T. Kaliumkarbonat mit 1 T. Wasser befeuchtet, so erhält man die bleichende Verbindung im festen Zustande, mit Kaliumbikarbonat gemengt. PH. MAYER u. SCHINDLER (*Repert.* **31**, 1).

D. *Chlorigsaures Kalium.* — a) *Neutrales.* $KClO_2$. — Bildet sich langsam und erst innerhalb einer Stunde beim Vermischen von Kalilauge mit chloriger Säure bis zur schwachen Färbung und bleibt bei raschem Verdampfen bis zur völligen Trockne als zerfließliches Salz, welches bei 160° zu Chlorat und Chlorid wird. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei langsamem Verdunsten im Vakuum. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 325). — Man versetzt die sorgfältig vor Licht geschützte Lösung der Unterchlor- [illegible] nötigen Menge chlorfreier Kalilauge und dampft nach er- [illegible] im Vakuum bei 45—50° ein. Es scheidet sich zuerst [illegible] Nach wieder [illegible] Eindampfen wird Kaliumkarbonat [illegible] und die a[illegible] Lösung weiter verdunstet. —

Dünne Nadeln, bei längerem Stehen an der Luft zerfließlich. Die Lösung gibt sofort gelbe Niederschläge mit Blei- und Silbersalzen, nicht mit Baryum- und Strontiumsalzen. GARZAROLLI-THURNLACKH u. HAYN (*Ann.* **209**, (1881) 207). —

		GARZAROLLI-THURNLACKH u. HAYN.
K	36.68	36.76
Cl	33.30	33.10
2O	30.02	29.60
$KClO_2$	100.00	99.46

b) *Saures?* — Das Gemisch von Kalilauge mit überschüssiger chloriger Säure ist rot, entfärbt sich beim Abdampfen unter Entweichen von Säure und hinterläßt neutrales Salz. MILLON.

E. *Chlorsaures Kalium.* — $KClO_3$. — 1. Man sättigt die Lösung von 1 T. Kaliumhydroxyd in 3 T. Wasser vollständig mit Chlorgas, stellt sie einige Tage hin und erwärmt sie nicht ganz bis zum Siedepunkt, um alles Kaliumhypochlorit zu zersetzen. Beim Erkalten kristallisiert die Hauptmenge des Kaliumchlorats heraus. Beim Erhitzen entwickelt sich etwas Sauerstoff, jedoch höchstens 2 bis 3 %. GAY-LUSSAC. Es ist längeres Kochen nötig, wodurch man Kaliumchlorat verliert. GRAHAM. 1 T. Kaliumhydroxyd, in 2, 4 oder 16 T. Wasser gelöst, liefert beim Sättigen mit Chlor und Abdampfen unter Sauerstoffentwicklung 1 Mol. Kaliumchlorat auf etwa 18 Mol. Kaliumchlorid. MORIN (*Ann. Chim. Phys.* **37**, 154). Die Flüssigkeit färbt sich oft durch mitgerissenes Mangan, welches Kaliumpermanganat bildet, rötlich. — MACKENZIE's Behauptung, daß beim gleichzeitigen Einleiten von Sauerstoff oder Luft mehr Kaliumchlorat erhalten werde, scheint unbegründet (s. Bd. I). — 2. Man sättigt eine Lösung von 1 T. Kaliumkarbonat in 2 bis 3 T. Wasser mit Chlorgas, und verfährt wie bei 1. Die erste Hälfte des Chlors wird unter Bildung von saurem Kaliumkarbonat leicht absorbiert, dann erfolgt die Absorption schwierig und mit dem von jetzt an entweichenden Kohlendioxyd verflüchtigen sich Chlor und unterchlorige Säure. Aetzkali ist daher vorzuziehen. — GUTHRIE (*Americ. J. sci.* [*Sill.*] **21**, 94) gebrauchte, um 1 T. Kaliumchlorat zu erhalten, 10 T. konz. Schwefelsäure (nebst Kochsalz und Braunstein) bei Darstellung 1 und 17 T. bei 2. — Die im Kaliumkarbonat etwa enthaltene Kieselsäure wird durch das Chlor gefällt und mengt sich den Kristallen des Kaliumchlorats bei. — 3. Man leitet Chlorgas bis zur Sättigung zu einem innigen Gemenge von 1 Mol. Kaliumkarbonat und 1 Mol. trockenem Calciumhydroxyd (also von 100 T. K_2CO_3 und Calciumhydroxyd, aus 40 T. CaO bereitet). Die Absorption erfolgt schnell, unter Erwärmung bis über 100° und Verdampfen des Wassers. Man erhitzt die gesättigte Masse, um alles etwa vorhandene Kaliumhypochlorit zu zersetzen, zieht mit Wasser aus und läßt kristallisieren. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 518; *Ann.* **41**, 306). Die Gesamtmenge des Kalks bleibt als Karbonat auf dem Filter; das neutrale, nicht bleichende Filtrat enthält nur Kaliumchlorid und Kaliumchlorat. GRAHAM. — 4. Man sättigt ein Gemenge von 1 Mol. Kaliumchlorid und 3 Mol. gebranntem Kalk (also von 100 T. KCl und 225 CaO), welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht ist, mit Chlor und scheidet aus der Masse, welche nur Kaliumchlorat und Kaliumchlorid enthält, ersteres durch Kristallisieren ab. LIEBIG (*Ann.* **41**, 307): $KCl + 3CaO + 6Cl = KClO_3 + 3CaCl_2$. In den Fabriken sättigt man Kalkmilch von 1.04 spez. Gew. unter stetem Umrühren nicht ganz mit Chlor, verdunstet die klare Lösung auf 1.18 spez. Gew., setzt Kaliumchlorid zu, engt weiter auf 1.28 spez. Gew. ein und läßt kristallisieren. LUNGE (*Dingl.* **189**, 488; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, 347). CALVERT (*J. Chem. Soc.* **3**, 106; *J. B.* **1850**, 273) wendet Kalilauge und Kalk an, auf 100 T. Kalilauge von 1.11 spez. Gew. 358 T. Kalk; durch Erwärmen auf 50° und rasches Einleiten von Chlor, wobei die Temperatur auf 90° steigt, werden 22 T. Kaliumchlorat erhalten, weniger bei Verdünnung. — Zur vollständigen Abscheidung aus der Calciumchloridlauge kühlt man mit Ammoniakeismaschinen, wobei $CaCl_2$ nicht kristallisiert. HAMILL (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, 168). — 4a. Statt des Kalkes kann Magnesia verwandt werden, welche dann aus dem sich bildenden Magnesiumchlorid durch Erhitzen. MUSPRATT u. ESCHELLMANN (*D. R.-P.* **26698** *Dingl.* **252**, 224), HIGGINS (*ibid.* **266**, 91) oder durch Umsetzung mit dem Calciumsulfhydrat der Sodarückstände. WELDON (*Engl. Pat.* 98, 99, 100 v. 8. Jan. 1883; *Ber.* **17**, *Ref.* 20[illegible]
riert wird. Auch WILSON (*Engl. Pat.* 5975 v. 5. Apr. 1884.) — HARGREAV[illegible]
Ind. **20**, 224), behandelt eine Paste von Kaliumchlorid und Kalk oder M[illegible]
und laugt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser aus, wobei Kaliumchlor[illegible]
4b. Man leitet in eine ca. 95° heiße Lösung von Kaliumchlorid, welche

freies Zinkoxyd suspendiert enthält, Chlorgas ein und gewinnt das Kaliumchlorat durch Abkühlen resp. Einengen der Lösung, aus dessen Mutterlauge reines Zinkchlorid erhalten werden kann. Würde man bei niederer Temperatur Chlorgas einleiten, so würde sich basisches Zinkchlorid abscheiden. BAYER (*D. R.-P.* 81804, *Chem. Ztg.* **19**, 1453). — 5. Man verwandelt 10 T. käuflichen Chlorkalk durch Anreiben mit Wasser und Abdampfen zur Trockne in ein Gemenge von Calciumchlorat und Calciumchlorid, löst in Wasser, filtriert, versetzt mit 1 T. Kaliumchlorid und läßt kristallisieren. LIEBIG (*Mag. Pharm.* **35**, 225). Hierbei werden 5/6 des Kalis erspart, aber durch Sauerstoffentwicklung beim Abdampfen geht Chlorat verloren. VEE (*J. Pharm.* **19**, 270) mischt das Kaliumchlorid vor dem Abdampfen zu. — GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* **14**, 951) fällt eine Chlorkalklösung mit Kaliumkarbonat oder -sulfat und sättigt das Filtrat mit Chlorgas. — 6. *Durch Elektrolyse von Chloridlösungen.* Man elektrolysiert in einer Zelle mit getrennten Elektrodenräumen, und führt das entwickelte Chlor zur Kathode, BLUMENBERG (*D. R.-P.* 80395). — Nach Angaben von DÉSIRÉ KORDA (*Monit. scientif.* **42**, II 502), arbeitet eine schweizer Fabrik folgendermaßen: Konzentrierte Kaliumchloridlösung wird in einer Zelle mit Diaphragma elektrolysiert, in welcher die Flüssigkeit von der Kathode zur Anode zirkuliert; das Diaphragma soll die Reduktion der Chlorsäure durch den sich bildenden Wasserstoff verhindern; zur Umwandlung etwa gebildeten Hypochlorits in Chlorat wird die Lösung auf 45—55° gehalten; die Kathode besteht aus Eisen oder Nickel, die Anode aus Platin oder Platiniridium; die Stromstärke beträgt 50 Amp. pro Quadratdezimeter Elektrodenfläche; das entstehende Kaliumchlorat kristallisiert von selbst aus. — Vorteilhaft elektrolysiert man mit einer Stromdichte, welche die zur Zersetzung des Hypochlorits notwendige Temperatur hervorbringt und läßt die Chloridlösung kontinuierlich durch die diaphragmalose Zelle strömen, derart, daß eine nicht erheblich über 3 % Chlorat enthaltende Lauge ausfließt. THE NATIONAL ELECTROLYTIC COMPANY (*D. R.-P.* 145745). — Nach HÄUSSERMANN u. NASCHOLD (*Chem. Ztg.* **18**, 857), ist die Stromausbeute am besten, wenn man eine konz. Kaliumchloridlösung bei 80° elektrolysiert; empfohlen werden Blei- oder Bleisuperoxydanoden, besser noch Platinanoden. — BROCHET (*Compt. rend.* **130**, (1900) 718) erhielt auch bei der Elektrolyse in schwach alkalischer und neutraler Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur gute Ausbeute, wenn er etwas Bichromat zusetzte; hierbei geht das Bichromat zuerst in Chromat über, wobei unterchlorige Säure frei wird; diese verwandelt Hypochlorit in Chlorat, indem sie selbst zu Chlorsäure oxydiert wird, dann wieder neue unterchlorige Säure freimacht, welche wieder in Chlorsäure übergeführt wird, usw. In warmer und stark alkalischer Lösung ist der Mechanismus derselbe, doch verläuft hier die Reaktion schneller. Bei der elektrolytischen Darstellung entsteht primär Hypochlorit, setzt man nämlich Kobaltoxyd zu, durch welches Hypochlorit zerstört wird, so bildet sich auch kein Chlorat. BROCHET (*Compt. rend.* **130**, 1624). — Elektrolysiert man ohne Diaphragma, so empfiehlt es sich, dem Elektrolyten zur Vermeidung der Bildung von Aetzkali an der Anode Kaliumkarbonat zuzusetzen. SCHUCKERT (*D. R.-P.* 83536, 89894). — Um die Wirkung des an der Kathode entstehenden Wasserstoffs zu beseitigen, verwendet man auch Kupferoxyd als Elektrodenmaterial. GIBBS u. FRANCHOT (*Französ. Pat.* 228460). — Man elektrolysiert bei Gegenwart von 1—3 % Magnesium- oder Calciumhydroxyd ohne Diaphragma, KELLNER (*D. R.-P.* 90060, *Franz. Pat.* 252283). — Man elektrolysiert mittels Diaphragma Magnesiumchloridlösung, während der Anodenraum Magnesiumhydroxyd enthält. Das sich an der Kathode abscheidende Magnesiumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit zur Anode gebracht. Die Magnesiumchloratlösung wird mit Kaliumchlorid umgesetzt. Statt des Magnesiums kann auch Calcium verwendet werden. PARKER (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 1046). — Uebersicht über die technischen Verfahren zur Darstellung von Kaliumchlorat: GROSSMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 158). Allgemeines über die Elektrolyse von Chloridlösungen. Vgl. Bd. I. —

Die Kristalle werden durch Umkristallisieren von Kieselsäure, Mangan und Chlormetallen, durch Zerreiben und Auswaschen mit kaltem Wasser von Kaliumsulfat befreit. Nach STAS können Eisen, Mangan, Kieselsäure nicht völlig beseitigt werden, häufig ent-[illegible]ie Kristalle auch noch Thonerde. Zur Reinigung, behufs der Atomgewichts-[illegible] wird die kochende wäßrige Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht, [illegible] Kaliumsulfid versetzt, nach 1/4-stündigem Kochen filtriert und rasch [illegible]cht den entstandenen Kristallbrei nacheinander mit alkalischem, [illegible]einem Wasse[illegible]nt noch vorhandene Tonerde durch Um-[illegible]re läßt sich [illegible]entfernen. STAS.

Wasserhelle glasglänzende Kristalle des monoklinen Systems von kurz prismatischem Habitus. Fig. 9. In den Kombinationen herrschen ∞P (p) und 0P (c) vor und bilden scheinbare Rhomboeder. Außerdem die Hemipyramide P (o) oder auch $^1/_2$P als schwache Abstumpfung der hinteren Kombinationskanten zwischen 0P und ∞P, und das Hemiorthodoma P∞ (r). — p : p an den Enden der Klinodiagonale = *104°22'; c : r = 109°33'; c : p = *105°35'; r : p = 127°34'; o : r = 142°7'; o : p = *149°6'; o : c = 105°19'; $^1/_2$P : c = 129°35'; o : $^1/_2$P = 155°44'; Rammelsberg (*Handbuch der krist. Chemie*, Berlin **1855**, 137). Aeltere Messungen von Brooke (*Ann. of phil.* **21**, 451); Haidinger (*Edinb. J. of Sc.* **1**, 103). Spaltbar nach 0P und ∞P. Das käufliche Salz bildet kleine irisierende Blättchen und Tafeln. Ueber außergewöhnlich große Kristalle s. Stolba (*J. prakt. Chem.* **93**, 117). — Weicher als Steinsalz. Spez. Gew. 2.326 bei 3°9, Joule u. Playfair, 2.35, verglichen mit Wasser von 17°5. Kremers (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67).

Fig. 9.

Spez. Wärme zwischen 19—49° 0.15631, Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, 1, 289); 0.20956 zwischen 16—98°, Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129). Spez. Wärme pro Mol. 23.8. Berthelot. — Bildungswärme von $KClO_3$ aus den Elementen: 95.86 Kal., Thomsen, 94.6 Kal. Berthelot, Neutralisationswärme $2KOH_{Lös.} + Cl_2O_{5\,Lös.}$ + 27.52 Kal. Reaktionswärme $3Cl_2 + 6KOH$: 97.945 Kal. $KClO_3 = KCl$ + 30—9.77 Kal. Thomsen (*J. prakt. Chem.* **119**, 137, 242). —11.0 Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, 27). Oxydationswärme von KCl in Lös: —15.37 Kal. Lösungswärme —10.04 Kal. Thomsen. — Das Kaliumchlorat löst sich in Wasser unter Abkühlung; 100 T, Wasser lösen nach Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 143) bei 0° 3.3 T. nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **11**, 314) bei

0°	13°32	15°37	24°43	35°02	49°08	74°89	104°78
3.33	5.60	6.03	8.44	12.05	18.96	35.40	60.24

ferner nach Gerardin bei

28	35	40	47	65°
9.5	12.3	14.4	18.3	29.1

T. Kaliumchlorat;

Löslichkeit in Wasser nach Pawlewsky (*Ber.* **32**, (1899) 1040)

t°	Gesätt. Lös. enthält %:	100 T. Wasser lösen:	1 T. $KClO_3$ braucht zur Lös. T. Wasser:
0	3.06	3.14	31.8
5	3.67	3.82	26.2
10	4.27	4.45	22.5
15	5.11	5.35	18.5
20	6.76	7.22	13.6
25	7.56	8.17	12.2
30	8.46	9.26	10.8
35	10.29	11.47	8.7
40	11.75	13.31	7.5
45	13.16	14.97	6.6
50	15.18	17.95	5.6
55	16.85	20.27	4.9
60	18.97	23,42	4.2
65	20.32	25.50	3.9
70	22.55	29.16	3.4
75	24.82	32.99	3.0
80	26.97	36.33	2.6
85	29.25	41.35	2.4
90	31.36	46.11	2.1
95	33.76	51.39	1.9
100	35.83	55.54	1.8

Es steigt also die Löslichkeit rascher als der Temperaturzunahme entspricht, besonders von 50° an. Gerardin. S. auch Nordenskjöld (*Pogg.* **136**, 213).

Für die Löslichkeit gelten die folgenden Formeln:
$Y_{0^\circ}^{42^\circ} = 2.6 + 0.2000\,t$; $Y_{42^\circ}^{171^\circ} = 11.0 + 0.3706\,t$; $Y_{359^\circ}^{171^\circ} = 59.0 + 0.2186\,t$. Etard (*Compt. rend.* **108**, 176). Die Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 0—30° entspricht der Formel: $3.2 + 0.109\,t + 0.0043\,t^2$. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz anderer Kaliumsalze soviel Chlorat gefällt, daß die Summe des in Lösung gebliebenen Chlorates und des zugesetzten Salzes konstant bleibt. Blarez (*Compt. rend.* **112**, 1213). Löslichkeit in KCl-Lösung: Winteler (*Z. Elektrochem.* **7**, 360; in Wasserstoffperoxyd: Calvert (*Z. physik. Chem.* **38**, 513).

Die gesättigte Lösung siedet bei 105° Kremers; sie enthält 61.5 T. Salz auf 100 Wasser und siedet bei 104°2, Legrand; 66.6 T. Salz auf 100 Wasser und siedet bei 103°3. Griffith.

Siedepunkt der wäßrigen Lösung:	100	101	102	103	104	104.4
g $KClO_3$ in 100 T. Wasser:	0	13.2	27.8	44.6	62.2	69.2

Gerlach (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887), 450). — Spez. Gew. der Lösung bei 19°5 nach Kremers (*Pogg.* **96**, 62; *J. B.* **1855**, 294) Versuchen, Gerlach's Berechnung (*Z. anal. Chem.* 8, 290):

% $KClO_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spez. Gew.	1.007	1.014	1.020	1.026	1.033	1.039	1.045	1.052	1.059	1.066.

Optische Refraktion der verdünnten Lösung: $\mu = 0.155$; $\mu M = 19.0$. Douer (*Compt. rend.* **110**, 41). — Gefrierpunktserniedrigung von 100 g Wasser durch 1 g Salz 0.215, Dampfdruckverminderung 0.240×7.6. Raoult (*Compt. rend.* 87, 167). —

Löst sich nach Wittstein in 120 T. Alkohol von 83 % bei 16°, nach Pohl (*Ber. Wien. Akad.* **6**, 595; *J. B.* **1851**, 330) in 120 T. von 77.1 Gewichtsproz. Es löst sich nicht in absolutem Alkohol, in wasserhaltigem Alkohol bei ein und derselben Temperatur proportional seinem Wassergehalt, doch stets in kleinerer Menge, als das Wasser für sich lösen würde. Bei Alkohol von irgend einem Wassergehalt zwischen 0.8429 und 0.9904 spez. Gew. bei 0° steigt die Löslichkeit wie die in Wasser bis gegen 25 bis 30° wenig rascher, von 50° an viel rascher als der Temperaturzunahme entspricht, so daß sie durch eine anfangs der Geraden sich nähernde, gegen 50 bis 60° rasch steigende Kurve darstellbar ist. Gerardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 148; *J. B.* **1865**, 64) mit Zahlenbelegen. — Fällung aus wäßriger Lösung durch Alkohol oder Aceton: Taylor (*J. physik. Chem.* **1**, 718).

Färbt sich in wasserfreier flüssiger Salzsäure gelb, ohne sich zu lösen (vgl. Salzsäure). — Löst sich in einer Lösung von Ammoniumnitrat viel reichlicher als in Wasser; verdünnte Salpetersäure, verdünnte Salzsäure, Ammoniumacetat und Ammoniak lösen in der angegebenen Reihenfolge schwieriger und sämtlich schwieriger als Wasser. — Chlorsaures Kalium löst sich in einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid; diese Lösung bleibt unverändert beim Eintragen von Ammoniumnitrat, welches Salz das Ammoniumchlorid, wenn es allein vorhanden, aus seiner wäßrigen Lösung fällt. (Auch löst Zusatz von Kaliumchlorat den Niederschlag, welchen Ammoniumnitrat in gesättigter Ammoniumchloridlösung erzeugt.) Margueritte (*Compt. rend.* **38**, 304; *J. B.* **1854**, 281). — Wird durch Einleiten von Ammoniakgas aus der Lösung ausgefällt. Giraud (*Bull. soc. chim.* **43**, 552); etwa 16 Vol. verdünnte Essigsäure lösen ebensoviel Kaliumchlorat wie 10 Vol. Wasser. Pearson (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 662; *J. B.* **1869**, 53 mit Zahlenangaben).

Kaliumchlorat gibt beim Zerreiben im Dunkeln Funken. — Luftbeständig, schmeckt kühlend, herb und salpeterähnlich. Kann ohne allen Verlust an Sauerstoff geschmolzen werden. Stas. — Dekrepitiert nicht. Verliert während des Schmelzens 0.03 % Cl. Cook (*J. Chem. Soc.* **65**, 814). — Gesteht nach dem Schmelzen kristallinisch; durchstößt man die er-

starrte Decke und gießt das noch Flüssige ab, so werden Blättchen erhalten, anscheinend von derselben Form, wie die aus wäßriger Lösung. STOLBA (*Dingl.* **198**, 179; *J. B.* **1870**, 301). — Schmp. 359° CARNELLEY; 370° LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300). 334° Zersetzungspunkt bei 352°. POHL (*Ber. Wien. Akad.* **6**, 587; *J. B.* **1851**, 59). Es zeigt über 356°, aber noch unter der Glühhitze lebhaftes Aufschäumen und zerfällt dabei einem Teil nach in Kaliumchlorid und Sauerstoff; solange die Hitze nicht zu weit gesteigert wird, setzt sich ein anderer Teil um in Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat. Vgl. bei Chlorsäure, daselbst auch die übrigen Zersetzungen. Zersetzt sich beim Erhitzen über freier Flamme nach der Gleichung: $8KClO_3 = 5KClO_4 + 3KCl + 2O_2$. FRANKLAND u. DINGWALL (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 274; TEED *ibid.* 283). — Die Zersetzung erfolgt in zwei Reaktionen: die Hauptreaktion ist bei 395° die Bildung von Perchlorat und Chlorid, daneben zerfällt das Chlorat schon bei den niedrigsten Temperaturen in Chlorid und Sauerstoff. SCOBAI (*Z. physik. Chem.* **44**, 319). — Die Sauerstoffentwicklung wird beschleunigt durch Zusatz von Oxyden, besonders von Superoxyden wie Mangan- und Kobaltsuperoxyd, und von sauren Oxyden wie V_2O_5, U_3O_8, WO_3, welch' letztere schon bei niederer Temperatur beschleunigend wirken. Weniger energisch wirkt Al_2O_3, während Cr_2O_3 außerdem noch Chlor entwickelt, wobei es sich zu Chromat oxydiert. Fe_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3, CuO und MnO_2 verhalten sich ebenso, es entsteht gleichfalls etwas Chlor. Calcium- Baryum- und Bleioxyd sind indifferent, sie verwandeln sich beim Zerfall von $KClO_3$ in Superoxyde. Glaspulver, Sand, Kaolin und andere chemisch unwirksame Körper befördern gleichfalls die Reaktion. FOWLER u. GRANT (*J. Chem. Soc.* **57**, 272, *Chem. N.* **61**, (1890) 117); VELEY, HODGKINSON u. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, 260, 309; **59**, 63); MC. LEOD (*C.-B.* **1889**, [1] 689). Nach BELLAMY (*Monit. scientif.* [4] **1**, 1145), findet bei Gegenwart von die Zersetzung beschleunigenden Mitteln wie MnO_2 zuerst Oxydation, etwa zu $KMnO_4$ statt, welches dann seinerseits weiter reagiert. Hierzu auch BUCHNER (*Chem. Ztg.* **9**, 1590). — Beim Glühen mit SiO_2, H_3PO_4, P_2O_5, oder in Berührung mit CO_2 wird etwas Chlor entwickelt, vielleicht, weil in erster Phase Cl_2O_5 freigemacht wird, welches dann zerfällt. SPRING u. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 340). Vgl. ferner: MITSCHERLICH (*Pogg.* **55**, 220); WIEDERHOLD (*Pogg.* **116**, 171); JUNGFLEISCH (*Bull. soc. chim.* **15**, (1871) 6); BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 254); WAGNER (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 508). Die Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats durch Zufügen von 1 % Bariumsulfat beträgt 500 % (VELEY), nur 16 %, SODEAU (*J. Chem. Soc.* **79**, 939; **81**, 1066); diejenige durch Metalloxyde ist bedeutend größer. SODEAU. Ueber die Zersetzung durch Braunstein auch G. KREBS (*Zeitschr. Chem.* [2] 243; *J. B.* **1870**, 208); über diese und andere Zersetzungen BAUDRIMONT (*J. Pharm. Chim.* [4] **40**, 161; *C.-B.* **1871**, 770).

Bei der Zersetzung in der Hitze bilden sich 0.02 % Chlor. SPRING u. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 340). — Bei raschem Erhitzen auf hohe Temperatur kann $KClO_3$ ohne weitere Beimischung explodieren. DUPRÉ (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 217). Läßt man das geschmolzene Salz auf rotglühendes Glas tropfen, so explodiert es auch in einer inaktiven Atmosphäre. BERTHELOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 926). — Geschmolzenes Kaliumchlorat liefert bei der Elektrolyse am —Pol Kalium, am +Pol ein Gemenge von Sauerstoff und Chlor mit Ozongeruch. BRESTER (*J. B.* **1866**, 84). —

Starkes Oxydationsmittel. Alle auf geschmolzenes $KClO_3$ geworfenen oxydablen Körper brennen darin lebhaft, besonders glänzend Silicium, Bor, Wolfram, Molybdän und Uran. MOISSAN. Das Gemisch mit Zinnober, Kaliumsulfid, Zucker usw. kann sich bei Druck entzünden. Dieselben, ebenso wie die Gemische mit Schwefel, Holzkohle, Harzen, Stärke, Schwefelantimon usw. reagieren heftig beim Befeuchten mit etwas konz. Schwefelsäure. — Brennt geschmolzen in Jodwasserstoffgas mit großer, roter Flamme. AUSTEN (*Americ. Chem. J.* **11**, 270). — Stickoxydgas entwickelt

Chlor und Untersalpetersäure, jedoch nicht im Verhältnis von Nitrosylchlorid. AUDEN u. FOWLER (*Chem. N.* **72**, 163). — Schwefdioxyd zersetzt das trockene Salz in der Kälte, indem unter 60° Unterchlorsäure ausgetrieben wird; bei etwas höherer Temperatur erfolgt Aufblitzen und Bildung von SO_3-Dämpfen. HODGKINSON u. YOUNG (*Chem. N.* **66**, 199). — Durch Erhitzen mit Jod entsteht Kaliumjodat. THORPE u. PERRY (*J. Chem. Soc.* **1892**, 925). —

Wirkt auch in Lösung oxydierend, wird z. B. beim Schütteln mit Eisenfeile rasch zu Chlorid reduziert. PELLAGRI (*Ber.* **8**, 1358); entwickelt mit HCl Chlor und Chlordioxyd, SCHACHERL (*C.-B.* **1875**, 674); über die oxydierende Wirkung der hierbei entwickelten Gase vgl. PENDLEBURG u. KILLOP (*Chem. N.* **68**, 267). Wird weder in saurer Lösung noch in alkalischer von Zink, Natriumamalgam oder Ferrohydroxyd reduziert, wohl aber bei Gegenwart von Natriumbisulfit. TOMMASI (*Ber.* **12**, 1701). Wird von Hydrazinsulfat quantitativ unter Stickstoffentwicklung reduziert. SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 184). Fügt man zu einer Kaliumchlorat enthaltenden Lösung von Kupfersulfat granuliertes Zink, so findet eine sich nach einigen Minuten bis zum Sieden steigernde Reaktion statt, bei welcher das Chlorat zu Chlorid reduziert wird, während sich Cuprooxyd ausscheidet. Man kann das Kupfersulfat durch Merkurinitrat oder Bleiacetat, das Zink durch Eisen oder Zinn ersetzen, während Natriumamalgam ohne Einwirkung ist. Zink allein reduziert nicht, wohl aber das Kupferzinkpaar. TOMMASI.

Wird durch eine Eisenkupferkette in der Kälte nicht zu Chlorid reduziert, PELLAGRI (*Ber.* **8**, 1357) nach ECCLES (*J. Chem. Soc.* **1876**, 1, 856); durch die Zinkkupferkette bereits in der Kälte. — Durch Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung von $KClO_3$ erhält man je nach der Natur der Elektroden Reduktions- oder Oxydationsprodukte. Mit Platinelektroden bildet sich an der Anode Perchlorat, an der Kathode eine Spur Chlorid; TOMMASI (*Compt. rend.* **136**, 1005); kein Chlorid, WINTELER (*Z. Elektrochem.* 5, 217); bei Benutzung einer Platinkathode und einer Zinkanode bildet sich nur an der Anode KCl, verursacht nicht durch Reduktion des Chlorats durch den naszierenden Wasserstoff sondern durch das Zink. TOMMASI. — Daß sich bei der elektrolytischen Reduktion mit einer Kupferanode eine größere Menge KCl bildet, als theoretisch entstehen sollte, — BURROWS (*J. of physic. Chem.* **6**, 417, **7**, 537) — ist auf eine rein chemische Einwirkung des Kupfers auf $KClO_3$ zurückzuführen, BROCHET (*Compt. rend.* **136**, 155), hat seinen Grund darin, daß vom Cu absorbierter Wasserstoff imstande ist, $KClO_3$ zu reduzieren. BURROWS. — VOEGE (*J. of physic. Chem.* **3**, 577; *C.-B.* **1900**, I, 529), machte bezüglich der elektrolytischen Reduktion folgende Beobachtungen: Dieselbe ist in sauren Lösungen größer als in alkalischen; bei Verwendung von Zinkelektroden größer als bei Cadmiumelektroden, mit Platinelektroden noch kleiner; die physikalische Beschaffenheit der Zinkelektroden ist von wesentlichem Einfluß; Steigerung der Temperatur erleichtert die Reduktion; das Maximum derselben liegt bei Anwendung von $1^1/_2$ n. Schwefelsäure; die mit abnehmender Stromdichte beobachtete Zunahme der Reduktion steht vielleicht in Zusammenhang mit einer Aenderung der Spannung; in Kombinationen mit Zink-, Cadmium- und Platinelektroden findet an der Anode keine elektrolytische Reduktion statt; die chemische Reduktion des Kupfers übertrifft diejenige des Zinks etwa um das vierfache für äquivalente Mengen; die elektrolytische Reduktion mit Kupferelektroden ist wahrscheinlich geringfügiger als mit Zinkelektroden. — Zusatz geringer Mengen organischer Säuren bewirkt schon in der Kälte,

schneller in der Wärme Entwicklung von Chlor. Von Weinsäure genügen schon 0.05 %. HARKINS (*Pharm. Trans.* [3] **19**, 775).

Kristalle.		STAS. Berechn. u. gefund. a	b	STADION.	BERZELIUS.	PELOUZE.	MARIGNAC.
KCl	74.59	60.8428	60.849				
3 O	48	39.1572	39.151	38.5	39.151	39.156	39.161
$KClO_3$	122.59	100.0000	100.000				

Bei a wurde der Sauerstoff durch Erhitzen, bei b durch Salzsäure ausgetrieben. S. auch Atomgewichtsbest. von Chlor.

F. *Ueberchlorsaures Kalium.* $KClO_4$. — *Bildung*, vgl. Chlorsäure und Ueberchlorsäure. — 1. Man erhitzt Kaliumchlorat gelinde und möglichst gleichmäßig, bis die Masse bei der Temperatur, bei welcher die Sauerstoffentwicklung begann, aufhört Sauerstoff zu entwickeln, breiartig wird und sich, probeweise und als Pulver mit konz. Salzsäure versetzt, nur noch schwach gelb färbt, ein Anzeichen, daß fast alles Kaliumchlorat zersetzt ist. SERULLAS. Erhitzt man, bis konz. Salzsäure gar nicht mehr färbt, so kann auch überchlors. Salz zerstört werden, LIEBIG (*Mag. Pharm.* **34**, 128) und MARIGNAC (*Bibl. univ.* Juni **1843**; *Berzel. J. B.* **24**. 192) nehmen die Operation in einer Retorte vor, wobei die Menge des entwickelten Sauerstoffs ermittelt wird. Unterbricht man die Operation, wenn von 100 g Salz 6.5 l Sauerstoff entwickelt sind, so ist der Rückstand frei von Kaliumchlorat, deshalb leicht zu reinigen und enthält 65 bis 66 g Kaliumperchlorat. MARIGNAC. Reinigung durch Ausziehen des Kaliumchlorids mit Wasser und Umkristallisieren des Rückstandes. — 2. Man vermischt eine Lösung von Ueberchlorsäure mit Kaliumhydroxyd, -karbonat, -chlorid, -nitrat oder -acetat, dampft zur Trockene ab, zieht das im Ueberschuß angewandte Kaliumsalz mit Alkohol von 0.835 spez. Gew. oder mit schwächerem aus und kristallisiert das ungelöst bleibende Kaliumperchlorat aus kochendem Wasser um. — Bei der Zersetzung der Lösung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse kristallisiert am + Pol Kaliumperchlorat. STADION. Auch kann man in 2 T. konz. Schwefelsäure allmählich 1 T. Kaliumchlorat [2 T., MITSCHERLICH (*Pogg.* **25**, 298)] eintragen, den gelben Brei 24 Stunden gelinde im Wasserbade erwärmen, bis er entfärbt ist und den Geruch nach Unterchlorsäure verloren hat und das erzeugte Kaliumperchlorat durch Auswaschen und Umkristallisieren reinigen, wobei man 28 % des Kaliumchlorats erhält. STADION. Auch beim Erhitzen von Kaliumchlorat mit Salpetersäure hinterbleibt Kaliumperchlorat, von 4 Mol. des chlors. Salzes 1 Mol. zurück. PENNY. —

Wasserhelle Kristalle des rhombischen Systems, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalze. Vgl. Bd. I. Gewöhnlich Kombinationen, bei denen das Prisma vorherrscht, daneben nach der Makrodiagonale verlängerte Kristalle, gebildet aus den 3 Pinakoiden 0P, $\infty P\breve{\infty}$, $\infty P\bar{\infty}$, den Domen $2P\breve{\infty}$ und $P\bar{\infty}$, dem Prisma ∞P und der Pyramide 2P. — An letzterer sind die Polkantenwinkel = 112°32', 89°29'; der Mittelkantenwinkel = 128°37'; $P\bar{\infty}$; 0P = 140°41'; $P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty}$ = 129°19'; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) = *101°22'; $2P\breve{\infty} : 2P\breve{\infty}$ (oben) = 76°1'; $2P\breve{\infty} : \infty P$ = 119°19'; $2P\breve{\infty} : P\bar{\infty}$ = 118°28'; $\infty P : \infty P$ = *103°58'. GROTH (*Pogg.* **133**, 193). Diese Messungen stimmen mit denjenigen MITSCHERLICH'S (*Pogg.* **25**, 300). RAMMELSBERG (*Krystallogr. Chemie*, Berlin **1855**, 141) hatte die von MITSCHERLICH mitgeteilte, aber mangelhaft beschriebene Figur falsch gedeutet. Spaltbar vollkommen parallel 0P, fast vollkommen nach ∞P; also wie Schwerspat. Um mit dieser Substanz eine Isomorphie herzustellen, schlägt VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* **61**, [2] 191) die Annahme einer anderen Grundform vor.

Die Kristalle enthalten nur etwas Verknisterungswasser. MITSCHERLICH. — Spez. Gew. 2.54 gegen Wasser von 12°. H. KOPP (*Ann.* **125**, 371; *J. B.* **1863**, 5). — Spez. Wärme zwischen 14 und 45° 0.190, KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, 1, 289). — Bildungswärme aus den Elementen 112.5 Kal. Neutralisationswärme von $HClO_4$ mit KOH 14.25 Kal. Lösungswärme —12.13 Kal. Wärmetönung beim Zerfall von $KClO_3$ in KCl und $KClO_4$ 63.0 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, 389; **27**, 219, 225).

Löst sich in 57.9 T. Wasser von 21°3, LOUGUININE, in 65 T. von 15°, SERULLAS, in 88 T. von 10° in 5½ T. von 100°. HUTSTEIN (*N. Br. Arch.* **65**, 159; *J. B.* **1851**, 331) in 142.9 T. Wasser von 0°, 15.5 T.

Wasser von 50°, 5.04 T. Wasser von 100°. MUIR. Löst sich sehr wenig und ohne basisches Salz zu bilden in Kalilauge. GROTH (*Pogg.* **133**, 227). Löst sich in einer Lösung von Ammoniumnitrat leichter als in Wasser; schwieriger als in Wasser in Ammoniumacetat, Ammoniumchlorid und mehr noch in Ammoniak oder Salzsäure; verdünnte Salpetersäure löst etwa eben so reichlich wie Wasser, und verdünnte Essigsäure weniger als halb so viel. PEARSON (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 662; *J. B.* **1869**, 53 mit Zahlenbelegen). — Löst sich kaum in absolutem Alkohol und gar nicht, wenn dieser Spuren essigs. Salz enthält. ROSCOE. Auch Alkohol von 0.835 spez. Gew. löst nicht. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **73**, 1269).

Vollkommen neutral; schmeckt schwach, dem Kaliumchlorid ähnlich. STADION (*Gilb.* 52, 213). — Schmp. 610°, CARNELLEY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, 125). Zersetzt sich über 400° in Sauerstoff und Kaliumchlorid. Vgl. Ueberchlorsäure, daselbst auch die übrigen Zersetzungen. Beim Erhitzen bildet sich auch wieder $KClO_3$. TEED (*Proc. Chem. Soc.* **1885—1886**, 141; FRANKLAND u. DINGWALL (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 278). — Wirkt kräftig oxydierend, aber weniger stark als $KClO_3$. — Das Kupferzinkpaar reduziert bei anhaltender Einwirkung sehr langsam. FRANKLAND u. DINGWALL. Wird in Lösung durch Zn bei Gegenwart von Natriumbisulfit schon bei mittlerer Temperatur reduziert, wobei zunächst Natriumhydrosulfit entsteht. TOMMASI (*Ber.* **12**, 1701). —

			MITSCHERLICH.	STADION.	MARIGNAC.	SERULLAS.
KCl	74.59	53.82				
4 O	64	46.18	45.83	45.92	46.187	46.21
$KClO_4$	138.59	100.00				

Kalium und Brom.

A. *Bromkalium.* KBr. — Das Kalium verbindet sich mit Brom unter heftiger Feuerentwicklung, Verpuffung und Zerschmetterung des Glasrohres, BALARD, MERZ u. WEITH (*Ber.* **6**, 1518), MERZ u. HOLZMANN (*Ber.* **22**, 867); erhitztes Kalium zersetzt Bromwasserstoffgas; Bromdampf treibt aus schmelzendem Kaliumjodid das Jod aus. BALARD. — *Darstellung.* 1. Man sättigt eine Lösung von Bromwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd oder -karbonat und dampft ab. BALARD. — 2. Durch Zerlegung von Ferroferribromid mit Kaliumkarbonat oder von Calciumbromid mit Kaliumsulfat oder -karbonat. O. HENRY (*J. Pharm.* **15**, 54) zersetzt eine Lösung von Ferrobromid durch die berechnete Menge Kaliumkarbonat, kocht bis der Niederschlag braun geworden ist, filtriert und dampft ab. F. KLEIN (*Ann.* **128**, 239; *J. B.* **1863**, 155) zerlegt das aus 12.5 T. Brom, 1 T. Phosphor und Kalkmilch bereitete Calciumbromid mit 13 T. Kaliumsulfat, filtriert nach 12 Stunden, wäscht aus, engt ein und entfernt den Rest des Kalks durch Kaliumkarbonat. Auch FAUST (*Arch. Pharm.* [2] **131**, 216; *J. B.* **1866**, 175) zerlegt Calciumbromid mit Kaliumkarbonat, nur daß er das Calciumbromid mit Hilfe von Bromschwefel darstellt. KNOBLOCH (*Pharm. Ztg.* **42**, 190), übergießt 8 T. Eisenfeile mit 20 T. Wasser und gibt unter Kühlung 16 T. Brom zu; ist die Lösung grün geworden, so werden noch weitere 4 T. Brom hinzugefügt. Darauf wird mittels eines geringen Ueberschusses von Kalkmilch das Eisen ausgefällt, 21 T. reines Kaliumsulfat hinzugegeben und einige Zeit in der Hitze digeriert; aus der heiß filtrierten Lösung fällt man die Schwefelsäure durch einen geringen Ueberschuß von Baryumbromid, darauf Kalk und Baryt mit Kaliumkarbonat, säuert mit Bromwasserstoffsäure schwach an und dampft zur Kristallisation ein. — 3. Man stellt durch Auflösen von Brom in Kalilauge bis zur Färbung ein Gemenge von Kaliumbromid und Kaliumbromat dar, aus welchem man durch Abdampfen, Glühen, Auflösen in Wasser, vollständiges Neutralisieren mit Bromwasserstoff und Abdampfen Kaliumbromid erhält. FALIÈRES (*Pharm* [illegible] 19
541; *Arch. Pharm.* [3] **1**, 68) löst 100 T. Kaliumbikar[illegible]
Brom und nach dem Entweichen des Kohlendio[illegible]
Gew. mit 90 T. Wasser verdünnt hinzu, [illegible]
fortgeht, schmilzt den Rückstand zur Zerst[illegible]

und läßt kristallisieren. — 4. Man leitet durch die Lösung von Brom in Kalilauge Schwefelwasserstoff, um alles Kaliumbromat in Kaliumbromid zu verwandeln, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen, filtriert vom Schwefel ab, neutralisiert entweder mit Kaliumhydroxyd oder mit Bromwasserstoff und dampft ab. LÖWIG. (*Pogg. Ann.* **14**, 485). — 5. STAS (*Atomgew. u. Proport.* 334) zersetzt Kaliumbromat durch mäßiges Erhitzen im Porzellantiegel (nicht im Platintiegel, weil sich Kaliumplatinbromid bilden würde), löst den Rückstand in Wasser, vermischt mit Ammoniumbromid, dampft ab, erhitzt bis zum Verdampfen des Ammoniumbromids und schmilzt das Kaliumbromid im Platintiegel, wobei sich die meist vorhandene Kieselsäure abscheidet und durch ein Knäuel Platindraht herausgenommen werden kann.

Verunreinigungen. — Das technische Kaliumbromid enthält höchstens 2 % KCl und 0.1 % K_2CO_3 als Verunreinigungen. Das aus Staßfurter Brom hergestellte KBr ist jodfrei. Ueber die Prüfung auf Chlor und Jod s. Bd. I. HELBING und PASSMORE fanden (*Pharm. Ztg.* **1892**, 368) in englischem KBr 0.13 % KCl, in amerikanischem 4.52 bis 5.92 % KCl, in beiden 0.35 bis 1.29 % H_2O.

Analysen käufl. Kaliumbromids s. a. ADRIAN (*J. Pharm. Chim.* [4] **11**, 17; *C.-B.* **1870**, 677), ANSTIE (*N. Jahrb. Pharm.* **34**, 24; *J. B.* **1870**, 300).

Man entfernt Chlor und Jod durch Auflösen in Bromwasser und Abdampfen. STAS. Oder nach der bei Brom, Bd. I angegebenen Methode.

Eigenschaften. Stark glänzende, bisweilen zu Säulen verlängerte oder zu Tafeln verkürzte tesserale Würfel, BALARD, selten Oktaeder. MARX (*Schw.* **49**, 103 u. 249). Spez. Gew. 2.681 (im Mittel der vorhand. Bestimmungen, TOPSÖE u. CHRISTIANSEN); 2.415 KARSTEN, 2.672 PLAYFAIR u. JOULE, 2.69 gegen Wasser von 3°9. SCHRÖDER (*J. B.* **1859**, 12); spez. Gew. bei 0° 2.415, bei 20° 2.76 + 0.003 KRICKMEYER (*Z. physik. Chem.* **21**, 53); bei 800—1000°: 1.991—0.00080 (t—900) BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350); beim Schmelzpunkte 2.199 QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141). — Das feste, nicht aber das gelöste Kaliumbromid zeigt Zirkularpolarisation. MARBACH (*J. B.* **1855**, 145). Optische Eigenschaften s. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 5). Gibt mit Natriumbromid keine Mischkristalle. KRICKMEYER. In der Hitze verknisternd und ohne Zersetzung schmelzbar, von stechendem Geschmack. BALARD. Nach dem Schmelzen farblos, durchsichtig, neutral und nicht hygroskopisch. STAS. — Schmp. 722.0. V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140); 703, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **29**, 489), Erstarrungspunkt cr. 685°, CARNELLEY. Verdampft bei höherer Temperatur. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 98). — Siedepunkt 745. MC. CRAE (*Wiedem. Ann.* **55**, 95). Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 0.487 mal, BUNSEN, 0.538 mal, NORTON u. ROTH (*J. Americ. Chem Soc.*), so schnell, als die gleiche Menge Natriumchlorid. — Spez. Wärme zwischen 16 und 98° = 0.11322, REGNAULT (*Pogg.* **51**, 44, 213). — Bildungswärme 95.31 Kal. THOMSEN. $K_{fest} + Br_{gasf.} = KBr_{fest} + 96.4$ Kal. BERTHELOT (*Thermo-chimie* **2**, (1897) 180. Neutralisationswärme $HBr_{Lös.} + {}^1/_2 K_2O_{Lös.}$ ... + 13.5 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 501); $HBr_{fest} + KOH_{fest} = KBr_{fest} + H_2O_{fest} + 41.70$ Kal. BERTHELOT (*ibid.* 104). Lösungswärme bei 18°—5.080, THOMSEN, bei 10.6°—5.450 Kal., BERTHELOT. Dieselbe (1KBr in $200H_2O$) variiert mit der Temperatur nach der Gleichung —5.240 + 0.038 Kal. BERTHELOT u. ILOSVAY (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 301).

1 T. Kaliumbromid löst sich bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100° in
1.87	1.55	1.34	1.18	1.07	0.98 T. Wasser;

Löslichkeit nach DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 416):

Temp.	—13.4°	—6.2°	0.0°	5.2°	12.65°	18.3°	20.65°	30.0°	37.9°	43.15°
Löslichkeit	—46.17°	49.57	53.42	56.63	61.03	64.11	68.31	70.35	74.46	77.00

Temp.	50.5	60.15	71.45	80.0	97.9	110.0
Löslichkeit	80.50	85.35	90.69	93.46	102.9	110.3

Daraus folgt die Löslichkeitsgleichung $S = 54.43 + 0.5128\,t$. — ETARD (*Chem. N.* 1884, 581) erhielt aus ähnlichen Resultaten wie KREMERS die Gleichungen $S_{40^\circ}^{0^\circ} = 34.5 + 0.2420\,t$, und $S_{120^\circ}^{30^\circ} = 41.5 + 0.1378\,t$. Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen = $54.43 + 0.5128\,t$, DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] 30, 411).

Spez. Gew. der Lösungen bei 19°5:

Proz. KBr	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Spez. Gew.	1.037	1.075	1.116	1.159	1.207	1.256	1.309	1.366	1.430

nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **25**, 119; **96**, 63; *J. B.* **1855**, 295) von GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, 285) berechnet.

Proz. KBr	4	10	20	30
Spez. Gew.	1.0291 bei 14.5°	1.0753 bei 15.7°	1.1625 bei 16.5°	1.2580 bei 16°

DE LANNOY (*Z. physik. Chem.* **18**, 460); daselbst auch sehr ausführliche Tabellen über Ausdehnung dieser Lösungen bei wechselnder Temperatur. — Ueber Aenderungen des Volums solcher Lösungen s. KREMERS (*Pogg.* **105**, 360; *J. B.* **1858**, 41).

Die gesättigte Lösung siedet bei 112°. KREMERS (*Pogg.* **97**, 15; *J. B.* **1856**, 274).

Wärmeausdehnungskoeffizienten der wäßrigen Lösung:

Temp.	59.5 g im l	119 g im l	238 g im l
0—5	67	140	241
5—10	128	184	269
10—15	180	230	304
15—20	231	270	330
20—25	274	305	356
25—30	313	341	373
30—35	355	374	410
35—40	387	406	444

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] **25**, (1895) 119). — Beim Auflösen von Kaliumbromid in Wasser wird Wärme absorbiert. BALARD. Der Gefrierpunkt der Lösung zeigt sich um 0.292° für je 1 g KBr in 100 g Wasser erniedrigt. RÜDORFF (*Pogg.* **116**, 55; *J. B.* **1862**, 20). Gefrierpunktserniedrigung in 1 %iger Lösung 0.295, Dampfdruckverminderung darin 0.310×7.6. RAOULT (*Compt. rend.* **87**, 167). — Spez. Wärme der wäßrigen Lösung von 1 Aeq. KBr auf 400 Aeq. H_2O bei 18° = 0.962, THOMSEN (*Pogg.* **142**, 387).

von 2 Aeq. KBr auf	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
Spez. Wärme	0.7691	0.8643	0.9250	zwischen 20 u. 51°.
Mol. Wärme	875	1762	3550	

MARIGNAC (*Arch. physik. nat.* [N. P.] **55**, 113). — Dissoziationswärme bei 35° — 0.425 Kal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, 339). — Ueber den Einfluß der Stromstärke, Stromdichte, Konzentration und Temperatur bei der Elektrolyse der Lösung: PAULI (*Z. Elektrochem.* 8, 474; in neutraler Lösung erleidet das gebildete Hypobromit starke, von der Temperatur und der Stromstärke abhängige Reduktion, so daß wenig Bromat gebildet wird; in alkalischer Lösung entsteht hauptsächlich Bromat, besonders bei Temperaturerhöhung, doch ist die Ausbeute weniger befriedigend, wie bei der Darstellung von Chlorat und die Bildung von Hypobromit ist unvermeidlich. PAULI. —

Kaliumbromid löst sich wenig in Alkohol. BALARD. 100 g Propylalkohol lösen 0.055 g KBr. SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* **14**, 272). Fällung aus wäßriger Lösung im Gemisch mit Kaliumchlorid und Baryumchlorid durch Alkohol oder Aceton: TAYLOR (*J. of phys. Chem.* **1**, 718). — Ueber Leitfähigkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin: CATTANEO, ATTI DEI LINC. **1893** [2] Heft 7.

Kaliumchlorid wird aus seiner gesättigten wäßrigen Lösung durch Kaliumbromid fast ganz gefällt; heißes Wasser, welches in Berührung mit einem Ueberschuß beider Salze auf 15 bis 16° erkaltet, bildet eine Lösung, welche in 100 T. 37.55 T. Salz enthält, also nahezu ebensoviel, wie 100 T. einer bei dieser Temperatur gesättigten Kaliumbromidlösung enthalten würden, und zwar ist auch hier fast alles Kaliumchlorid durch das Kaliumbromid gefällt. Die in Berührung mit einem Ueberschuß von Kaliumchlorid, Kaliun

Kaliumjodid dargestellte Lösung zeigt das II, 82 für die aus Kaliumchlorid und Kaliumbromid dargestellte Lösung angegebene Verhalten. v. Hauer.

Leicht löslich in flüssigem SO_2, Walden (*Ber.* 32, 2864).

Leitfähigkeit der Lösung in SO_2 bei 0°:

Volum in welchem 1 Mol. Gew. in g gelöst ist	Molekulare elektr. Leitf.
14.6	30.9
29.4	30.5
38.6	31.7
50.2	33.2
71.5	34.5 Walden.

Wird durch Sauerstoff in der Glühhitze kaum merklich angegriffen, Potilitzin (*Ber.* 12, 695), stärker bei gleichzeitiger Gegenwart von Säureanhydriden, wie P_2O_5, SO_3 usw. Schulze (*J. prakt. Chem.* 129, 407). Kieselsäure und Borsäure zersetzen das trockene Kaliumbromid beim Erhitzen fast gar nicht, auch die übrigen Bd. I bei „Jodmetalle" angeführten Säuren wirken weniger leicht, als auf Kaliumjodid. Schönbein. Wird durch Kieselsäure und Thon in der Glühhitze etwas leichter als Kaliumchlorid zersetzt; bei Verwendung wasserfreien Thones entsteht hierbei Brom mit gewöhnlichem wasserhaltigen, erhält man Bromwasserstoff. Gorgeu (*Compt. rend.* 102, (1886) 1164). Trockene Salzsäure macht etwas Brom frei. Bromwasserstoff wird von $^1/_2$ Volum trockenen Kaliumbromids absorbiert, wobei vielleicht ein saures Bromid gebildet wird. Aus diesem wird beim Erhitzen mit Quecksilber die entsprechende Menge Wasserstoff frei. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] 23, 98). — Entwickelt mit konz. Schwefelsäure Schwefeldioxyd, Brom und Spuren Bromwasserstoff, keinen Schwefelwasserstoff, Diesel (*Arch. Pharm.* [2] 49, 272); reines Kaliumbromid entwickelt Bromwasserstoff und wenig rotgelbe Bromdämpfe. Falières. Wird in der Glühhitze durch Chlor, nicht durch Jod zersetzt. Erzeugt mit einer Lösung von unterchloriger Säure unter Entwicklung von Chlor und Brom Kaliumbromat und -bromid. Balard. Im Chlorstrom nur bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit leicht in KCl überführbar. Küster (*Z. anorg. Chem.* 18, 77). Potilitzin; Thorpe u. Rodger (*Chem. N.* 57, 88). Verwandelt sich beim Schmelzen mit Kaliumchlorat in Kaliumbromat. O. Henry (*Journ. Pharm.* 15, 49). Wird beim Erhitzen mit Schwefelmonochlorid und Arsentrichlorid teilweise in Kaliumchlorid verwandelt. Tetrachlorkohlenstoff und Phosphortrichlorid ist ohne Einwirkung. Snape (*Chem. N.* 74, 27). Kaliumpermanganat wirkt selbst bei Siedhitze auf eine Lösung von Kaliumbromid kaum ein und entwickelt bei Zusatz von Schwefelsäure Brom. Reinige (*Z. anal. Chem.* 9, 39). — Löslich in flüssigem Ammoniak und in Antimontrichlorid, mit dem es Doppelverbindungen gibt. Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung: Tolloczko (*Z. physik. Chem.* 30, 705). Bildet bei niederer Temperatur mit SO_2 eine Verbindung. Fox (*Z. physik. Chem.* 41, (1902) 458). Färbt sich unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen, Goldstein (*Wiedem. Ann.* 54, (1895) 371). Ebenso beim Behandeln mit Natrium- oder Kaliumdämpfen im geschlossenen Rohr bei beginnender Rotglut. Giesel (*Ber.* 30, (1897) 157).

		Stas. Berechnet u. gefunden.	Balard.	Liebig.
K	39.14	32.87	34.44	32.58
Br	79.95	67.13	65.56	67.42
KBr	119.09	100.00	100.00	100.00

B. *Dreifach Bromkalium, Kaliumtribromid.* KBr_3. — Eine Lösung von Kaliumbromid löst nach Balard nicht mehr Brom als reines Wasser; nach Löwig nimmt die Lösung von 1 T. Kaliumbromid in 6 T. Wasser so viel Brom auf, wie sie enthält, eine

rötliche Flüssigkeit bildend, welche sich bei gelindem Erwärmen unter Verlust des Broms entfärbt. Die Lösung von 1 T. Kaliumbromid in 1 T Wasser nimmt 2 mal so viel Brom auf, als sie enthält, unter einer solchen Wärmeentwicklung, daß das überschüssige Brom unter Aufbrausen entweicht. Sie wird dabei schwarzbraun, dickflüssig, mischt sich mit Wasser ohne Abscheidung von Brom, aber verliert dasselbe an der Luft oder beim Erhitzen. Löwig. — Durch Leiten von Br über KBr; durch Einwirkung von Br auf KCl in der Kälte. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 208). — Bildungswärme $KBr + Br_{2\,gasf.} = KBr_{3\,fest} + 10.900$ Kal. $= KBr_{3\,Lös.} + 11.500$ Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **94**, 1619). $KBr_{fest} + Br_{2\,flüss.} = KBr_{3\,fest} + 2940$ Kal. $KBr_{fest} + Br_{2\,fest} = KBr_{3\,fest} + 2.700$ Kal. $KBr_{fest} + Br_{2\,gasf.} = KBr_{3\,fest} + 10.900$ Kal. bei 0°. $KBr_{Lös.\,konz.} + Br_{2\,gasf.} = KBr_{3\,Lös.} + 11.500$ Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, 841; **91**, 195).

C. *Unterbromigsaures Kalium.* — Die bei „unterbromige Säure" beschriebene Lösung ist gelb, dem Chlorkalk ähnlich riechend, Lackmus und Indigo entfärbend, wird durch Kohlendioxyd und andere Säuren unter Ausscheidung von Brom, durch Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff zerlegt und scheidet, mit überschüssigem Brom vermischt Kaliumbromat ab. Balard (*J. prakt. Chem.* **4**, 165). Auch aus Kaliumkarbonat und unzureichendem Brom wird eine bleichende Flüssigkeit erhalten, welche neben Kaliumbikarbonat Kaliumhypobromit enthält. Balard. Löwig. S. auch unterbromige Säure. Darstellung durch Elektrolyse von Kaliumbromid (s. d. S. 109). — $Br_{2\,flüssig} + 2KOH_{gelöst} = KBr_{gelöst} + KBrO_{gelöst} + 72$ Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, **19** 1878).

D. *Bromsaures Kalium.* $KBrO_3$. — 1. Man sättigt mäßig konz. Kaliumhydroxyd mit Brom oder Chlorbrom, wobei die Hauptmenge des Kaliumbromats sogleich kristallisiert. Der Rest wird durch Abdampfen und Erkalten erhalten und durch Umkristallisieren gereinigt. In der Mutterlauge hinterbleiben Kaliumbromid oder Kaliumchlorid. Balard. — 2. Man vermischt Kaliumbromid mit etwas weniger als 6 Mol. Kaliumhydroxyd, leitet in die warme Flüssigkeit Chlor bis zur Sättigung und kocht, um Brom und Chlorbrom zu entfernen. Beim Erkalten kristallisiert ein Teil, ein anderer bleibt mit dem Kaliumchlorid in Lösung und wird aus der Mutterlauge, zugleich mit Kaliumchlorid durch Alkohol gefällt. Man reinigt durch Umkristallisieren, bis die kochende Lösung völlig neutrales Silbersulfat weder trübt noch färbt. Stas (*Proport. und Atomgew.* 158). — 3. Man bringt 10 g Kaliumchlorat in einem Porzellantiegel bei möglichst niedriger Temperatur zum Schmelzen, trägt in die Schmelze die berechnete Menge oder etwas weniger Kaliumbromid in kleinen Anteilen und unter Umrühren ein, erhitzt, bis die Masse teigig geworden und die Bildung großer Blasen beginnt und läßt das erzeugte Kaliumbromat aus heißem Wasser kristallisieren. Kämmerer. Die Darstellung mißlingt leicht durch plötzlich eintretende Zersetzung des Kaliumbromats. Kämmerer. — 4. Die Darstellung durch Elektrolyse von Bromkalium gelingt besonders bei Anwendung von Elektroden aus Platin oder graphitierter Kohle; im übrigen vgl. Kaliumbromid (S. 109). Pauli. Kristallisiert beim Erkalten der heißen Lösung in Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten in matten Blättern, Balard, bei sehr langsamem Abkühlen der warmen Lösung in vier- oder sechsseitigen Tafeln oder in Würfeln mit abgerundeten Ecken. Löwig. Hexagonal und zwar rhomboedrisch hemiedrisch; dabei hemimorph. Kristalle aus reiner Lösung zeigen entweder nur das eine Rhomboeder oder sie haben zugleich einspringende Winkel, die den Flächen des Deuteroprisma parallel laufen; Kristalle aus einer mit Kaliumbromid versetzten Lösung bestehen aus der Kombination, R, —½R, 0R. Das basische Pinakoid tritt aber nur einseitig auf. Von den Flächen R sind zwei parallele sehr stark entwickelt und geben den Kristallen einen tafelförmigen Habitus. R : R (Polkante) = *86°18; —½R : —½R : = 115°32′; R : —½R = 133°9′; 0R : —½R = 141°59′; 0R : R = 57°24′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 13′ ab. Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 60, *J. B.* **1857**, 127). Schon Rammelsberg (*Handbuch der kristallogr. Chemie*, Berlin 1855, 143) hatte an der Angabe von Fritzsche, daß die Substanz tesseral sei, gezweifelt. Nach Marbach (*Pogg.* **94**, 412;

J. B. **1855**, 145) doppelbrechend. — Negative Doppelbrechung. In der Richtung der Vertikalachse a : c = 1 : 1.35231 Hemimorphie. Traube (*Ztschr. Kryst.* **23**, 576).

Spez. Gew. 3.271 gegen Wasser von 17°5, Kremers (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67), 3.218. Topsöe.

100 T. Wasser lösen bei 15° 6.58, Rammelsberg, bei 17°1 5.83 T., Pohl (*Wien. Akad. Ber.* **6**, 595; *J. B.* **1851**, 330); bei

0°	20°	40°	60°	80°	100°
3.11	6.92	13.24	22.76	33.90	49.75

T. $KBrO_3$; die gesättigte Lösung siedet bei 104°, doch kann durch vorübergehende Uebersättigung sich die Temperatur auf 106° erhöhen. Kremers (*Pogg.* **97**, 5; *J. B.* **1856**, 274). Spez. Gew. der Lösungen bei 19°5 nach Kremers (*Pogg.* **96**, 62; *J. B.* **1855**, 295) Beobachtungen von Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, 290) berechnet:

Proz. $KBrO_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spez. Gew.	1.009	1.016	1.024	1.031	1.039	1.046	1.054	1.062	1.070	1.079.

Löst sich sehr wenig in Alkohol. Rammelsberg.

Verändert sich bis 180° nicht, dekrepitiert dann bis es den Schmelzpunkt erreicht hat, unter Abgabe geringer Mengen (0.08 %) Brom. Entwickelt bei dem Schmelzen 29.56 % O indem es in KBr übergeht, ohne daß Zwischenreaktionen vor sich gehen. Unter vermindertem Druck ist das Verhalten das gleiche. Cook (*J. Chem. Soc.* **65**, 811). — Verliert bereits bei 300° während der ersten 3—5 Stunden 2—3 % an Gewicht, sodann aber während 27 Stunden nur 0.45 %; beim Schmelzpunkt (370°) verliert es 4 % während 30 Minuten, erhitzt man sofort auf den Schmelzpunkt, so hört auch hier die Zersetzung nach Verlust von 3 % auf, was auf Isomerisation deuten soll. Potilitzin (*J. russ. phys. Ges.* **27**, 271). Zerfällt beim Glühen in Sauerstoff und 70.04 % Kaliumbromid (Rechn. 71.29 %). Balard. Bei sehr langsamem Erhitzen entweichen $^3/_4$ des Sauerstoffs, ohne daß Brom frei wird; der Rest des Sauerstoffs wird erst bei erhöhter Temperatur abgegeben, wobei sich das Salz erhitzt, zuweilen erglüht oder verpufft und stets etwas Brom verliert. Stas. Schon Rammelsberg (*Pogg.* **52**, 79; *Berzel. J. B.* **22**, 69) bemerkte das Erglühen. Erhitzt man im Platintiegel, so wird Kaliumplatinbromid gebildet, welches das Kaliumbromid cochenillerot färbt. Stas. Vor der Zersetzung zeigen die Kristalle (nicht die aus heißer Lösung durch rasches Abkühlen und nicht die aus alkalischer Lösung enthaltenen) meistens heftiges Verknistern, welches nach Fritzsche (*J. prakt. Chem.* **24**, 285; *Berzel. J. B.* **22**, 134) vielleicht von einem Zerfallen in Kaliumperbromat und -bromit herrührt. $2KBrO_3 = KBrO_4 + KBrO_2$. Zeigt die Zersetzung der broms. Salze, auch verpufft es durch den elektrischen Funken, zerfällt mit konz. Schwefelsäure unter heftigem Knistern (was auf anfängliche Bildung eines dem Chlordioxyd entsprechenden Gases deuten könnte) in Brom, Sauerstoff und Kaliumsulfat. Löwig. Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure zerfällt es in Brom, Sauerstoff und Kaliumnitrat. (Vgl. dagegen das Verhalten der Bromsäure (Bd. I). Penny (*J. prakt. Chem.* **23**, 298). —

Wird in Lösung durch einen Ueberschuß von Hydroxylaminsulfat quantitativ unter Stickstoffentbindung ohne Bromentwicklung reduziert. Schlötter (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 164). Wird durch eine Eisenkupferkette vollständig zu Bromid reduziert. Pellagri (*Ber.* **8**, 1357). Aus der mit Schwefelsäure versetzten heißen wäßrigen Lösung kristallisiert zuerst unverändertes Salz, dann Kaliumbisulfat; ein saures Kaliumbromat wird nicht erhalten. Rammelsberg. Die kalte wäßrige Lösung bildet mit Schwefelwasserstoff außer Schwefel und Bromwasserstoff auch Schwefelsäure, H. Rose; sie wird durch Einleiten von Chlor unter Abscheidung von etwas Brom wenig zersetzt. Rammelsberg.

			RAMMELSBERG.
K_2O	94.3	28.22	28.76
Br_2O_5	239.9	71.78	71.24
$2KBrO_3$	334.2	100.00	100.00

E. *Ueberbromsaures Kalium.* — Wird aus der wäßrigen Säure (vgl. Bd. I) durch Kaliumhydroxyd oder Kaliumchlorid als grobkristallinischer Niederschlag gefällt, weniger löslich in Wasser als Kaliumbromat, leichter als Kaliumperchlorat. KÄMMERER (*J. prakt. Chem.* **90**, 190; *J. B.* **1863**, 154). Isomorph mit Kaliumperchlorat und -perjodat. P. MUIR (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, 324).

Kalium und Jod.

A. *Jodkalium.* — Kalium vereinigt sich mit festem Jod, bei geringem Druck schon in der Kälte, und mit Joddampf, in beiden Fällen unter Entwicklung von Wärme und violettem Licht. Beim Erhitzen von Jod mit Kalium tritt selbst bei kleinen Mengen heftige Explosion ein. SEMENTINI (*Schw.* **41**, 164). GMELIN, MERZ u. WEITH (*Ber.* **6**, 1518). — Joddampf entwickelt aus glühendem Kali Sauerstoff.

Darstellung. 1. Durch Neutralisieren einer Lösung von Jodwasserstoffsäure mit Kaliumhydroxyd oder -karbonat und Abdampfen. LE ROYER u. DUMAS (*Gilb.* **68**, 241). MICH. PETTENKOFER (*Ann.* **138**, 57; *J. B.* **1866**, 138) bereitet die Jodwasserstoffsäure mit Hilfe von Jod, Phosphor und Wasser, trennt sie durch Destillation von der zurückbleibenden phosphorigen Säure und Phosphorsäure und neutralisiert das Destillat mit Kaliumkarbonat. Der Destillationsrückstand enthält noch Jodwasserstoff, deswegen vermischt PETTENKOFER denselben mit wenig nitroser Salpetersäure, wobei das Jod sich ausscheidet und wiedergewonnen, andererseits durch Abdampfen mit Salpetersäure auch Phosphorsäure erhalten wird. Angewandte Verhältnisse: 1 T. Phosphor, 24 Wasser, 16 Jod, 12.5 Kaliumbikarbonat; zur vollständigen Oxydation der phosphorigen Säure sind 3 T. Salpetersäure von 1.2 spez. Gew. erforderlich. STRATING's Methode s. *Repert.* **15**, 288. Siehe ferner BÉCHAMP (*Arch. Pharm.* [2] **97**, 49), HEUSLER (*das.* [2] **93**, 149). SERULLAS (*J. Pharm.* **14**, 19 u. 55) erhitzt ein inniges Gemenge von 2 T. Antimonpulver und 5 T. Jod bis zur Vereinigung, pulvert das Antimonjodid und trägt es in heißes Wasser ein, welches $^2/_3$ des Jods als Jodwasserstoffsäure auszieht, dekantiert, kocht das zurückbleibende Antimonoxyjodid mit überschüssigem Kaliumkarbonat, welches alles Jod aufnimmt, filtriert und neutralisiert das alkalische Filtrat mit der zuerst erhaltenen Jodwasserstoffsäure.

2. Durch Doppelzersetzung von Jodmetallen mit Kaliumsalzen, namentlich Kaliumkarbonat, -sulfat, oder mit Kaliumhydroxyd. Geeignete Jodmetalle sind Baryumjodid, Calciumjodid, Zinkjodid, Eisenjodid und Cuprojodid. — a) LIEBIG (*Ann.* **121**, 222; *J. B.* **1862**, 69) übergießt in einer Porzellanschale 1 T. amorphen Phosphor mit 40 T. warmem Wasser, fügt allmählich unter Reiben 20 T. Jod hinzu, gießt die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit, sobald sie freiwillig oder durch Erwärmen entfärbt ist, vom ungelösten Phosphor ab und versetzt sie anfangs mit Baryumkarbonat, zuletzt bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Barytwasser. Das niedergefallene Baryumphosphat ist durch Abfiltrieren und Auswaschen von der Lösung des Baryumjodids zu trennen, welche letztere zur Darstellung von Kaliumjodid mit Kaliumkarbonat zerlegt wird. — WAGNER (*Techn. J. B.* **1862**, 260) bereitet das Baryumjodid durch Eintragen von Jod in einen Brei von feuchtem Baryumsulfit und Barythydrat und zerlegt es mit Kaliumsulfat. — b) In gleicher Weise, aber unter Anwendung von Kalkmilch wird das zum Zerlegen der Kaliumsalze dienende Calciumjodid bereitet. LIEBIG. WAGNER. M. PETTENKOFER (*Ann.* **121**, 225; *J. B.* **1862**, 70) vermischt die aus 1 T. Phosphor, 36 Wasser und 13.5 T. Jod bereitete phosphorsäurehaltige Jodwasserstoffsäure mit einem aus 8 T. Kalk bereiteten Kalkbrei, koliert, wäscht und stellt das wäßrige Calciumjodid mit einer heißen Lösung von 9 T. Kaliumsulfat in 48 T. Wasser sechs Stunden hin. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Calciumsulfats wird das Filtrat auf etwa 33 T. eingeengt, durch Eintropfen einer Lösung von Kaliumkarbonat vom Rest des Kalks befreit und zur Kristallisation verdunstet. So dargestelltes Kaliumjodid ist nach SQUIRE (*Pharm. J.* [2] **3**, 548; *C.-B.* **1862**, 606) leicht rötlich gefärbt und schwer kristallisierbar, außer wenn man zum Schmelzen erhitzte. — Auch kann man aus Baryumsulfit und Jod Jodwasserstoffsäure, aus dieser durch Neutralisieren mit Calciumkarbonat Calciumjodid dar-

stellen und dieses mit Kaliumsalzen zerlegen. WAGNER. Oder man bereitet das Calciumjodid durch Zerlegen von Ferrojodid mit Kalkmilch. O. HESSE. Siehe unten. — c) LE ROYER u. DUMAS bereiten durch Zusammenbringen von Zink, Jod und Wasser eine Lösung von Zinkjodid, welche durch Kaliumkarbonat zerlegt wird. Das gefällte Zinkkarbonat hält hartnäckig Jod zurück. E. HERMANN u. WENDT (*Repert.* **44**, 117 u. 122). — d) BAUP (*J. Pharm.* **9**, 37 u. 122; *Repert.* **13**, 237; **14**, 409) und CAILLOT (*J. Pharm.* **8**, 473) fällen aus 2 T. Jod, 1 Eisenfeile und 10 Wasser dargestelltes farbloses Ferrojodid bei Siedhitze durch Kaliumhydroxyd oder -karbonat. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **23**, 100) nimmt 4 T. Jod, 1 Eisen, 20 Wasser; N. E. HENRY (*J. Pharm.* **13**, 406) setzt das gefällte Ferrohydroxyd der Luft aus, bis es in Ferrihydroxyd übergegangen ist und sich dann besser auswaschen läßt. Besser versetzt man die aus 3 T. Jod und Eisen bereitete und filtrierte Lösung von Ferrojodid mit 1 T. Jod und fällt nach erfolgtem Auflösen mit Kaliumhydroxyd oder -karbonat, wobei schwarzes dichtes Ferroferrioxyd niederfällt. Da aber so die Auflösung des Jods langsam und schwierig erfolgt, so löst LIEBIG das Jod nicht im Ferrojodid, sondern in der zum Fällen bestimmten Kalilauge, von welcher er eine zur Zerlegung des Ferrojodids, nicht ganz genügende Menge anwendet, und erhält beim Vermischen dieser jodhaltigen Lauge mit dem Ferrojodid und Endfällung mit Kaliumkarbonat einen anfangs aufgequollenen Niederschlag, welcher sich über Nacht gleichfalls in Oxydoxydul verwandelt. Bereitet man aus $^2/_3$ des Jods Ferrojodid, aus $^1/_3$ jodhaltige Kalilauge, so fällt beim Vermischen beider Ferrihydroxyd nieder, nicht ganz so gut, wie das Oxydoxydul vom Kaliumjodid durch Auswaschen zu befreien. LIEBIG (*Ann.* **100**, 339; *J. B.* **1856**, 318). Aber bei allen Darstellungen aus Eisenjodid ist ein Ueberschuß an Kaliumhydroxyd zur vollständigen Fällung und Zerlegung nötig. LIEBIG (*Ann.* **121**, 225). Auch hält der Eisenniederschlag hartnäckig Kaliumjodid zurück, welches erst nach dem Glühen entzogen wird. TH. DIETZ (*N. Jahrb. Pharm.* **18**, 205; *J. B.* **1862**, 71). — O. HESSE (*C.-B.* **1862**, 174; *J. B.* **1862**, 71) zerlegt das Ferrojodid durch Kalkmilch und erst das, zuvor durch Kohlendioxyd neutralisierte Calciumjodid mit Kaliumsulfat oder -karbonat. FUCHS' Arbeitweise siehe unter 3. — e) Aus Cuprojodid siehe 7.

3. Durch Auflösen von Jod in Kalilauge und Reduktion des neben Kaliumjodid erzeugten Kaliumjodats durch Glühen für sich oder mit Kohle, oder durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff oder Eisenfeile. a) Man dampft ein Gemisch von 2 T. Jod, 1 T. Kaliumhydroxyd und 6 T. Wasser zur Trockne ab, erhitzt die Masse in einer Retorte, solange noch Sauerstoff entweicht, löst den Rückstand in Wasser und sättigt das noch freie Kaliumhydroxyd mit Jodwasserstoffsäure. LE ROYER u. DUMAS. Das Kaliumhydroxyd muß möglichst frei von Kohlendioxyd sein, daher man es als frisch bereitete Kalilauge anwendet, in welche man das Jod bis zur Bräunung einträgt. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **23**, 100; **25**, 55; *Berzel. J. B.* **10**, 134). REIMANN (*Mag. Pharm.* **23**, 89). Das Glühen wird in Gefäßen von Glas, Porzellan oder Gußeisen vorgenommen, die höchstens zur Hälfte gefüllt sind. Es ist gelinde, aber anhaltende Glühhitze nötig. — b) Man verdampft die mit Jod bis zur Bräunung versetzte Kalilauge unter Zusatz von $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ des Salzes an Kohlenpulver zur Trockne und glüht, wobei die Zersetzung des Kaliumjodats bei schwächerer Hitze und rascher erfolgt. ORFILA. GIRAULT (*J. Pharm.* **27**, 393). FREUNDT (*Pharm. Centr.* **1843**, 845, *Berzel. J. B.* **24**, 188). MOHR (*N. Repert.* **10**, 145; *J. B.* **1861**, 139) wendet statt der Kohle auch Zucker oder Stärke an. Er entfernt einen Rest von Kaliumjodat entweder durch Zusatz von Ferrojodid, bis ein Tropfen der Mischung durch Kalilauge schwarz gefällt wird, Eintropfen von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion und Filtrieren; oder durch Jodwasserstoffsäure und darauf folgenden Zusatz von Schwefelwasserstoff, endlich von Kalilauge. — c) Man leitet in die mit Jod bis zur Bräunung versetzte und verdünnte Kalilauge, welche Lackmus nicht mehr bläut, Schwefelwasserstoff, bis der nicht mehr verschwindende Geruch die Zersetzung von sämtlichem Kaliumjodat anzeigt, filtriert vom Schwefel, kocht auf und neutralisiert, entweder mit Jodwasserstoff oder mit Kaliumhydroxyd. TURNER (*Edinb. med. J.* Nr. **84**, 20; *Berzel. J. B.* **7**, 148). Der hierbei niederfallende Schwefel enthält Jod, das Kaliumjodid ist gelb und schwefelhaltig. SCHINDLER. — d) Man erwärmt eine innige Mischung von 100 T. Jod, 240 Wasser, 75 Kaliumkarbonat und 30 Eisen bis zur beendigten Entwicklung von CO_2, verdampft, läßt zur völligen Umwandlung in $Fe(OH)_3$ am warmen Orte stehen und erhitzt zum schwachen Rotglühen. Der alkalische Auszug wird mit Jodwasserstoff neutralisiert. FUCHS (*Dingl.* **170**, 251; *J. B.* **1865**, 162). — e) Man reduziert das Jodat in wäßriger Lösung mittels Eisenfeile. CHIAPPE u. MALESCI (*Gazz. chim.* **1876**, 320). — f) Man dampft unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure zur Kristallisation, wobei das Jod mit den Wasserdämpfen fortgeht, oder, wenn größere Mengen vorhanden sind, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden kann. VITALI (*Ber.* **9**, 584).

4. Durch Auflösen von Jod in Kaliumsulfid, oder durch Auflösen von Jod in Baryumsulfid und Zerlegen des Baryumjodids mit Kaliumsalzen. TADDEI (*J. Pharm.* **10**, 179; *Berzel. J. B.* **5**, 95) löst das Jod in Alkohol und fügt dazu

eine Lösung von Kaliummonosulfid. Hierbei wird braungefärbtes Kaliumjodid erhalten, daher FAU (*J. Pharm.* **11**, 403) 1 T. Jod in 6 T. Wasser verteilt und mit Kaliumsulfid bis zur Entfärbung versetzt. Siehe auch DUFLOS (*Berl. Jahrb.* **28**, 2, 211), BRANDES u. SCHRADER (*Br. Arch.* **16**, 103). So erhaltenes Kaliumjodid ist schwefelhaltig oder sonst verunreinigt. SCHINDLER. — LIEBIG (*N. Tr.* **18**, 2, 259) glüht 6 T. Schwerspat mit 1 T. Kienruß, löst das Baryumsulfid in Wasser, trägt in das Filtrat Jod ein, so lange es sich löst, filtriert vom Schwefel ab und fällt mit Kaliumkarbonat. Aehnlich WITTSTOCK (*Pogg.* **55**, 428). Enthält der wäßrige Auszug des Baryumsulfids, wie es bei Anwendung von wenig Wasser der Fall ist, Baryumhydrosulfid, so entsteht durch freien Jodwasserstoff saures Baryumjodid. H. ROSE.

5. Durch Einwirkung von Jod auf Antimonkalium. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **20**, 163) bereitet durch Schmelzen von kristallisiertem, zuvor geröstetem Brechweinstein arsenfreies Antimonkalium, schüttet dasselbe in Pulverform so lange in die Lösung von Jod in 12 T. Alkohol, bis sie entfärbt ist, filtriert und dampft zum Kristallisieren ab. Das Antimon kann durch Schmelzen mit Weinstein wieder in Antimonkalium verwandelt werden. —

6. Aus Varec. Die Mutterlaugen der Varecauszüge von 54° B. werden in einem Luftofen verdampft und die Salze bei Luftzutritt vorsichtig bis zur Entschwefelung geröstet. Durch methodische Auslaugung erhält man daraus ein 50 % Jodide enthaltendes Salzgemisch, welches dann mit 3—6 T. Alkohol in der Wärme extrahiert wird, wobei nur die Jodide in Lösung gehen, die aus einem Gemenge von 34 % KJ und 66 % NaJ bestehen. Zur Ueberführung des letzteren in das Kaliumsalz setzt man zu der Lösung die äquivalente Menge Kaliumkarbonat und fällt dann durch Einleiten von CO_2 Natriumbikarbonat aus. Der Rest des Natriums wird in Chlorid verwandelt und so beim Kristallisieren abgeschieden. ALLARY u. PELLIEUX (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 627). — Direkt aus der Kelpmutterlauge bereitet SONSTADT (*Chem. N.* **26**, 183; *C.-B.* **1872**, 754) das Kaliumjodid durch Einleiten von Chlor, Vermischen mit Kaliumchlorat oder -permanganat, bis alles Jod in Jodat umgewandelt ist. Die Lösung wird mit Baryumsalzen gefällt, der Niederschlag mit Kaliumsulfat erhitzt und das gebildete Kaliumjodat durch Schmelzen zersetzt. —

7. Das aus der Mutterlauge des Chilisalpeters gewonnene Cuprojodid wird zur fabrikmäßigen Darstellung von Kaliumjodid ausgewaschen und mit Kaliumkarbonat zerlegt. — LANGBEIN (*Ber.* **7**, 765) zerlegt ausgewaschenes und mit etwas Salzsäure (!) versetztes Cuprojodid unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, zersetzt überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kaliumpolyjodid und neutralisiert die Jodwasserstoffsäure mit Kaliumkarbonat.

Verunreinigungen. Enthält das Kaliumjodid *Kaliumkarbonat*, so wird es alkalischer reagierend, zerfließlich und löst sich nicht völlig in 6 T. kaltem Alkohol von 0.85 spez. Gew. Karbonatgehalt des käuflichen Salzes entfernt man durch Zusatz von etwas Zinkjodid zur Lösung und Schütteln mit Zinkoxyd. Größere Mengen reinigt man durch Fällen mit Petroleumäther. MEINECKE (*Chem. Ztg.* **29**, 2). — Enthält es *Kaliumjodat*, so bräunt sich seine Lösung bei Zusatz von Salzsäure oder Weinsäure, SCANLAN (*Phil. Mag. J.* **17**, 316; *Berzel. J. B.* **21**, 122), und beim Eintragen eines Weinsäurekristalls bildet sich um diesen eine gelbe Zone, E. SCHERING (*C.-B.* **1871**, 679), und bläut sich beim darauf folgenden Zusatz von Stärkekleister sogleich. Zur Reinigung von Jodat kocht man mit Zinkamalgam. MORSE u. BURTON (*Americ. Chem. J.* **10**, 321). — K_2SO_4 wird in üblicher Weise durch $BaCl_2$, Brom und Chlor nach den in Bd. I erörterten Methoden nachgewiesen. — Enthält zuweilen *Blei* und weist dann vorherrschende Oktaeder- und Granatoederflächen auf. SCHERING (*Ber.* **12**, 156). — Unter Anwendung von Alkohol und Schwefelwasserstoff dargestelltes Kaliumjodid kann *schwefelhaltige organische Materie* enthalten, wodurch es widrig riechend wird, beim Erhitzen sich graubraun färbt, Schwefeldioxyd entwickelt und einen Rückstand hinterläßt, welcher schwefelhaltige Kohle und Kaliumsulfat enthält. SCHINDLER. — Man kann nach MAROSEAU's Vorgange (*J. Pharm.* **18**, 302) die Reinheit des Kaliumjodids durch Bestimmung seines Jodgehalts ermitteln. Siehe unter anderen FLÜCKIGER (*N. Repert. Pharm.* **22**, 68; *C.-C.* **1873**, 232), BILTZ) *Arch. Pharm.* [3] **5**, 145), J. MÜHE (*Pharm. Centr.* **27**, 55), H. BEKURTS (*ebendort* **27**, 230), L. SCHOLVIEN (*Repert. der Chem. Z.* **1887**, 256), C. SCHWARZ (*ebendort* **1888**, 282). —

Die *Handelssorten* enthalten bisweilen *Jodat*, Spuren von *Karbonat* und wenig (selten mehr als 1/4 %) *KCl*. Auch *Sulfit* ist von DAUDT nachgewiesen worden (*Pharm. Z.* **1888**, 117). —

Eigenschaften. Harte durchsichtige Würfel (leicht spaltbar parallel den Seiten, TOPSÖE u. CHRISTIANSEN) oder porzellanartig trübe zerbrechliche Würfelgruppen. Das undurchsichtige Kaliumjodid zeigt häufig Verzerrungen zu Säulen und Tafeln. ERLENMEYER. Aus reinen wäßrigen Lösungen werden bei ruhiger Kristallisation stets durchsichtige Kristalle erhalten, porzellanartig trübe Kristalle enthalten Kaliumkarbonat MOHR (*N. Repert. Pharm.* **10**, [illegible] Auch reine Kristalle sind porzellanartig, wenn sie in de[illegible] **10**,

596; *J. B.* **1861**, 139), oder aus sehr konz. Lösungen, ERLENMEYER, anschossen; andererseits können durchsichtige glasglänzende Kristalle, welche dann stark ausgebildete Oktaederflächen zeigen, viel Kaliumkarbonat enthalten. ERLENMEYER (*Zeitschr. Chem.* **1861**, 544; *J. B.* 1861, 140). Aus etwas alkalischen Lösungen erhält man bisweilen lange Nadeln, welche Aggregate von Würfeln zu sein scheinen. WARINGTON (*J. Chem. Soc.* **5**, 136; *J. B.* 1852, 357). — Optische Eigenschaften s. TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [5] 1, 5).

Schmilzt noch unter der Rotglühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer perlglänzenden Kristallmasse. GAY-LUSSAC (*Gilb.* **49**, 26). Schmp. 684.7. V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140). Siedepunkt 723°. MC. CRAE (*Wiedem. Ann.* **55**, 95). Verdampft an freier Luft bei mäßigem Glühen, in einer Glasröhre erst beim Erweichen des Glases. SCHINDLER. Vgl. BUNSEN *Ann.* **138**, 264: *J. B.* **1866**, 766). Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 0.352, BUNSEN, 0.423 mal so schnell, als die gleiche Menge Natriumchlorid, NORTON u. ROTH (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155). — Dampfdichte 169.8, DEWAR u. SCOTT (*Proc. Roy. Soc.* **29**, 490). — Spez. Wärme des festen Salzes 0.0819. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129; *Pogg.* **53**, 60, 243). — Spez. Gew. 3.051 (Mittel der Beobacht.):

3.091	3.079	3.059	3.056	2.97	2.9084	2.85
BOULLAY.	SCHRÖDER.	PLAYFAIR u. JOULE.	FILHOL.	BUIGNET.	KARSTEN.	H. SCHIFF,

gegen Wasser von 3°9. SCHRÖDER. Spez. Gew. bei 0° 3.076, beim Schmelzpunkte 2.497. QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35). —

Kaliumjodid zerfließt nur an sehr feuchter Luft oder wenn Kaliumkarbonat oder andere zerfließliche Salze anhängen. Vgl. S. 51, die Bemerkung über die Zerfließl. des K_2SO_4. Die beim Auflösen in Wasser eintretende Abkühlung kann 24° betragen. BAUP. 140 T. in 100 Wasser von 10°8 gelöst, erniedrigen die Temperatur auf —11°7, also um 22°5. RÜDORFF (*Pogg.* **136**, 276; *J. B.* **1869**, 55). — Die Lösung ist nicht haltbar, wenn das dest. Wasser aus Kupferkesseln destilliert war, wohl aber, wenn es aus Glasretorten destilliert war. ESCHBAUM (*Pharm. Ztg.* **42**, 77); CARLES (*ibid.* 6), SIBBERS (*ibid.* 267). Wasser, welches Luft oder CO_2 enthält zersetzt das KJ unter Freiwerden von Jod. MÜHE. — Aus der Lösung wird nur HJ, aber kein K durch die Haut absorbiert. SCHWENKENBECHER (*Arch. f. Anat. Phys.* **1904**, 121).

100 T. Wasser lösen bei 0°

126.6 KREMERS,	127.8 MULDER,	127.9 GERARDIN

T. Kaliumjodid. Beim Sieden lösen 100 T. Wasser

	BAUP.	GAY-LUSSAC.	MULDER.	LEGRAND.	GERARDIN.
KJ	221	222.2	222.6	223.58	223.6
Siedp.	120°	120°	118°4	117°	117°

Bei der dazwischen liegenden Temperatur steigt die Löslichkeit proportional der Temperatur. GERARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 145; *J. B.* **1865**, 64). 100 T. Wasser lösen bei

5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
132.1	136.1	140.2	144.2	152.3	160	168	176	184	192	201	209	218

T. KJ nach MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 61) berechnet aus seinen eignen Versuchen, sowie aus denen von GAY-LUSSAC, BAUP, POGGIALE.

100 T. Wasser lösen bei

Temp.	—22.65	—11.53	0.0	9.55	12.9	21.05	29.1	37.3	45.75
gKJ	107.2	116.3	126.1	133.7	137.9	143.3	149.6	156.7	163.6

Temp.	55.05	65.0	74.75	86.35	110.2	120.0
gKJ	169.1	178.3	185.6	194.6	216.1	221.0

DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 417. $S_{+120}^{-22} = 126.23 + 0.8088\,t$ DE COPPET. Nach ETARD lautet diese Gleichung $S_{0^\circ}^{165^\circ} = 55.8 + 0.122\,t$, und die Kurve ist unter 0° gekrümmt. S. auch KREMERS (*Pogg.* **97**, 15; *J. B.* **1856**, 274).

Spez. Gew. wäßriger Kaliumjodidlösungen, nach H. SCHIFF (*Ann.* **108**, 340) bei 21°. (S); nach KREMERS' (*Pogg.* **96**, 62; **108**, 115; *J. B.* 1855, 295; 1859, 49) (K) Beobachtungen, von GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, 285) interpoliert.

Proz. KJ	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
S	1.038	1.079	1.123	1.171		1.279			1.483			
K	1.038	1.078	1.120	1.166	1.218	1.271	1.331	1.396	1.469	1.546	1.636	1.734

Volumänderungen solcher Lösungen zwischen 0 und 100°: KREMERS (*Pogg.* **108**, 115).

Wärmeausdehnungskoeffizient der wäßrigen Lösung:

Temp.	83 g im l	166 g im l	332 g im l
0—5	88	173	298
5—10	146	221	323
10—15	195	260	349
15—20	247	299	378
20—25	287	334	402
25—30	323	364	422
30—35	367	395	447
35—40	400	427	471

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 119).

Siedetemp. (S) der wäßrigen Lösung (a = gKJ in 100 g Wasser).

S:	100	102	104	106	108	110	112	114	116	118	118.5
a:	0	30	60	87	111.5	134	155	175	195	215	220.

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 439).

Spez. Wärme der Lösung von 1 Mol. KJ in 200 H_2O bei 18° 0.950 THOMSEN, der Lösung von 2 Aeq. KJ und

	50	100	200 Aeq. H_2O	
Spez. Wärme	0.7153	0.8301	0.9063	zwischen 20 und 51°
Mol. Wärme	881	1770	3563	
Spez. Wärme	0.8760	0.9280	0.9596	zwischen 16 und 120°.
Mol. Wärme	891	1779	3566	

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [N.P.] **55**, 113).

Der Gefrierpunkt der Lösung zeigt sich für je 1 g in 100 g Wasser gelöstes Kaliumjodid um 0.212° erniedrigt. RÜDORFF (*Pogg.* **116**, 55; *J. B.* 1862, 20). Gefrierpunktserniedrigung von 100 g Wasser durch 1 g Salz 0.215, Dampfdruckerniedrigung 0.225 × 7.6. RAOULT (*Compt. rend.* **87**, 167). — Molekularrefraktion Linie A in Wasser 35.72. In Aethylalkohol 35.1. GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **71**, 828). — Innere Reibung einer Normallösung 0.912. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **1**, 285). — Dissoziationswärme bei 35°—916 Kal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, 339). —

Leitfähigkeit der Lösung bei 0°:

Volum in welchem 1 Mol. Gew. in g gelöst ist. In H_2O.	In SO_2.	Molekulare elektr. Leitf. In H_2O.	In SO_2.
25.3	15.3	73.08	44.5
50.6	24.3	79.0	45.0
75.9	36.9	81.9	49.7

WALDEN. Daselbst auch über Leitfähigkeit in HCN. Ueber Leitfähigkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Glycerin: CATTANEO (*Atti dei Lincei* **1893**, [2] Heft 7). — Mischungen von Wasser und Methylalkohol leiten schlechter, als dies aus der Leitfähigkeit in den einzelnen Lösungsmitteln für sich zu erwarten wäre. Ebenso verhalten sich Mischungen von Wasser und Aethylalkohol, jedoch nur unter 25°; 50 %ige Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol leiten schlechter, als dies nach der Mischungsregel zu erwarten wäre. JONES u. LINDSAY (*Americ. Chem. J.* **28**, 329). —

100 T. Alkohol von 0.85 spez. Gew. lösen bei 12°5 18 T., 100 absol. Alkohol bei 13°5 2.5 T. Kaliumjodid, heißer Alkohol löst viel mehr und setzt beim Erkalten Nadeln ab. BAUP. Dagegen lösen nach GERARDIN 100 T. Alkohol (vom spez. Gew. D bei 0°) bei 18°

D 0.9904	0.9851	0.9726	0.9665	0.9528	0.9390	0.9088	0.8464	0.8322
130.5	119.4	100.1	89.9	76.9	66.4	48.2	11.4	6.2

T. Kaliumjodid: da somit der wasserhaltige Alkohol das Kaliumjodid nahezu in der Menge löst, wie das in ihm enthaltene Wasser für sich tun würde, so ist anzunehmen, daß Kaliumjodid in völlig absolutem Alkohol unlöslich ist. So auch bei höherer Temperatur, wobei außerdem die Löslichkeit proportional der Temperatur steigt. GERARDIN. — 100 g Propylalkohol lösen 0.455 g Kaliumjodid. SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* **14**, 272). — 100 T. Aceton lösen an KJ: bei —2.5° 3.08 T.; bei 22° 2.38 T.; bei 56° 1.21 T. — 100 T. Pyridin lösen bei 10° 0.26 T.; bei 119° 1.10 T. LASCZYNSKI (*Ber.* **27**, 2285).

Verhalten wässriger Lösungen von KJ zu Lösungen anderer Kaliumsalze.

a) *KJ und K_2SO_4.* — Eine bei 14°5 gesättigte wäßrige Kaliumjodidlösung, welche auf 100 T. Wasser 139.8 T. Kaliumjodidlösung enthält, nimmt in Berührung mit Kaliumsulfat unter Abscheidung von 2.2 T. Kaliumjodid 1.0 T. Kaliumsulfat auf, sodaß die Lösung 100 Wasser, 137.6 KJ, 1.0 K_2SO_4 enthält. MULDER (*Scheikund. Verhandel.*, Rotterdam **1864**, 162).

b) *KJ und KCl.* — Kaliumjodid löst sich in einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid nahezu eben so reichlich, wie in dem vorhandenen Wasser, unter Abscheidung fast alles Kaliumchlorids. Heißes Wasser, welches in Berührung mit einem Ueberschuß an Kaliumchlorid und Kaliumjodid auf 15 bis 16° erkaltet, bildet eine Lösung, von der 100 T. 57.8 bis 57.96 T. Salz halten, der Löslichkeit des Kaliumjodids für sich entsprechend; auch hier ist das schwerer lösliche Kaliumchlorid durch das isomorphe leichter lösliche Kaliumjodid gefällt. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **53** [2], 221; *J. prakt. Chem.* **98**, 137; *J. B.* **1866**, 58). S. auch Kaliumchlorid mit Kaliumbromid. — Erwärmt man (a) 50 ccm Wasser mit 75 g Kaliumjodid und 20 g Kaliumchlorid, ferner (b) 15 ccm der gebildeten Lösung noch mit 13 g Kaliumchlorid und (c) 15 andere ccm mit 3 g Kaliumjodid, so enthalten alle drei Lösungen a, b, c nach dem Abkühlen auf 21°5 auf 100 T. Wasser 133.2 T. Kaliumjodid und 10.4 Kaliumchlorid, nicht übereinstimmend mit v. HAUER's Angabe. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 462).

c) *KJ und KBr.* — Eine bei 15 bis 16° gesättigte wäßrige Kaliumbromidlösung scheidet bei wiederholtem Erhitzen mit überschüssigem Kaliumjodid und Abkühlen auf 15° fast alles Kaliumbromid aus. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **53** [2], 221; *J. B.* **1866**, 58). 100 T. Wasser bei 16° zuvor mit Kaliumbromid gesättigt, lösen 13.15 T. Kaliumjodid, bei mehr Kaliumjodid fällt Kaliumbromid nieder. Aus einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumjodid nimmt eine ungenügende Menge Wasser nur letzteres auf, falls davon genug vorhanden ist, das Wasser zu sättigen. VAN MELCKEBEKE (*J. Pharm. d'Anvers* 1872; *C.-B.* **1872**, 586).

Bildungswärme: $K_{fest} + J_{gasf.} = KJ_{fest} + 84.1$ Kal. BERTHELOT (*Thermo-chimie* 2, (1897) 180). Bildungswärme aus den Elementen: 80.130 Kal. THOMSEN. Neutralisationswärme in Lös. 13.580, fest 41.3 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 4, 104, 501). Lösungswärme —5.110 Kal. THOMSEN, —5.320 Kal. BERTHELOT. Variiert bei Lösungen von 1 Mol. KJ in 200 Mol. H_2O nach der Gleichung —5.180 + 36 (t—15) Kal. BERTHELOT u. ILOSVAY (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 302).

Schmeckt scharf. Neutral. Auch in Berührung mit abgeschlossener Luft, mit Staub oder Kohlendioxyd enthaltender Luft bleibt Kaliumjodidlösung neutral, erst ozonhaltige Luft bewirkt alkalische Reaktion. HOUZEAU (*Compt. rend.* **46**, 89; *J. B.* **1858**, 60). S. auch PAYEN *Ann. Chim. Phys.* [4] **6**, 221; *J. B.* **165**, 162). Trockenes Ozon wirkt auf trockenes Kaliumjodid nicht. ENGLER u. NASSE (*Ann.* **154**, 215; *J. B.* **1870**, 210). Wird durch Ozon zu Perjodat oxydiert, welches sich aber weiter mit KJ nach: $3KJO_4 + 2KJ + 3H_2O = KJO_3 + 2K_2H_3JO_6 + J_2$ umsetzt. Später verläuft dann noch die Reaktion $2K_2H_3JO_6 + 2J = 2KJO_3 + KJ + 3H_2O$, wobei die Lösung farblos und neutral wird. PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, 1705). Bei 400—500° absorbiert es Sauerstoff unter Bildung von Jodat und Polyjodid. BERTHELOT. In lufthaltigen, bis zu ³/₄ gefüllten Glasröhren eingeschmolzen, färbt sich eine konz. Lösung von Kaliumjodid in der Sonne nach 8—10 Tagen gelblich, dann in 3 Monaten nicht dunkler, in luftfreien Röhren bleibt es 4 Monate farblos. O. LOEW (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 625. *Z. anal. Chem.* **9**, 251).

— Durch Tageslicht wird nur Jod ausgeschieden, wenn Spuren von Kaliumjodat vorhanden sind, Alkalibikarbonate verhindern diese Ausscheidung. — Bei gewöhnlicher Temperatur wird ganz reines Kaliumjodid durch Kohlendioxyd nicht zersetzt, bei höherer Temperatur wird Jodwasserstoff gebildet. PAPASOGLI (*Gazz. chim.* **11**, 277). Erhitzt man Kaliumjodid bei Luftzutritt bis auf 230° oder bis zum Verknistern, oder schmilzt es im Kohlendioxydstrom, so entstehen Spuren von Jodat, im letzteren Falle oder beim Schmelzen an der Luft entweicht auch Jod; beim Schmelzen im Wasserstoff entweicht Jod, ohne daß Kaliumjodat erzeugt wird. O. PETTERSON (*Z. anal. Chem.* **9**, 362; *J. B.* **1870**, 301). — Wasserdampf, über glühendes Kaliumjodid geleitet, entwickelt viel Jodwasserstoff, der Rückstand ist alkalisch. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **31**, 33). — Wasserstoffperoxyd, auch reines neutral reagierendes, macht verdünntes wäßriges Kaliumjodid alkalisch reagieren, wobei als Endprodukte Kaliumhydroxyd und freies Jod auftreten. WELTZIEN (*Ann.* **138**, 134; *J. B.* **1866**, 106). Vgl auch Wasserstoffperoxyd. — In Schwefeldioxyd werden Kaliumjodidkristalle gelb, an der Luft wieder farblos, auch wäßrige schweflige Säure färbt stark gelb, welche Färbung beim Verjagen der Säure durch Erhitzen, durch Kaliumhydroxyd oder durch Ammoniak wieder verschwindet. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **56**, 359; *J. B.* **1852**, 345). Leicht löslich in flüssigem SO_2 mit gelber Farbe. WALDEN (*Ber.* **32**, 2864). Vgl. S. 117. — Löslich in flüssigem Ammoniak. FRANKLIN u. KRAUS (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, (1898) 836). Das. auch Leitfäh.-Best. in NH_3. — Zersetzt sich im Dampfe der wasserfreien Schwefelsäure in Kaliumsulfat, Schwefeldioxyd und Jod. H. ROSE (*Pogg.* **38**, 121). Konz. Schwefelsäure erhitzt sich mit Kaliumjodid, entwickelt Jod, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff; aus dem Rückstande scheidet Wasser ein Gemenge von Schwefel und Jodschwefel aus. Ist die Schwefelsäure mit 4 bis 6 T. Wasser verdünnt, so wird in der Kälte kein Schwefelwasserstoff gebildet, aber noch Jod ausgeschieden. DIESEL (*Arch. Pharm.* [2] **49**, 272), WACKENRODER (*das.* **49**, 275; *J. B.* **1847** u. **1848**, 380). JACKSON (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 339). — Auch Salzsäure und Phosphorsäure setzen (neben Jodwasserstoff) Jod in Freiheit. WACKENRODER. — CrO_3, SO_3, As_2O_3 und andere Säureanhydride zersetzen auch bei Luftabschluß. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **129**, 407). GUYOT (*J. Pharm. Chem.* [5] **12**, (1885) 263). — Im Chlorstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in KCl überführbar. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **18**, 77). Aus der Lösung in 2 T. Wasser fällt Chlor zuerst das Jod, welches durch mehr Chlor unter Bildung von Kaliumtetrachlorojodid wieder verschwindet. FILHOL. — Einfach-Chlorjod erzeugt Kaliumchlorid und freies Jod. HANNAY (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, 495).

Eine Lösung von Kaliumjodid löst Jod um so reichlicher, in je konzentrierterer Lösung dieselbe Menge Kaliumjodid auf Jod einwirkt. — Alkoholisches Kaliumjodid löst Jod zu Kaliumtrijodid; der gesättigten Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wird durch wiederholtes Schütteln mit konz. Lösung von Kaliumjodid und sehr leicht durch alkoholisches Kaliumjodid alles Jod entzogen. JÖRGENSEN. Vgl. auch S. 121.

Die Lösung von 100 T. Kaliumjodid in 200 T. Wasser löst 153 T. (2 At. = 152.6) Jod zu einer schwarzbraunen, metallglänzenden, bei durchfallendem Lichte sehr dunkelrot erscheinenden Flüssigkeit, aus welcher Wasser die Hälfte des aufgenommenen Jods kristallinisch fällt; die Lösung von 100 T. in 400 T. Wasser nimmt schnell, die in mehr Wasser langsam 76.5 T. (1 At. = 76.32) Jod auf. BAUP. Halten die wäßrigen Kaliumjodidlösungen

1.802	3.159	4.628	5.935	7.201	8.663	10.036	11.034	11.893	12.643

Proz. Kaliumjodid, so nehmen sie bei 7 bis 7°3

1.173	2.303	3.643	4.778	6.037	7.368	8.877	9.949	11.182	12.060

T. Jod auf, also auf 100 T. Kaliumjodid

65.1	72.9	78.7	80.5	83.1	85.1	88.4	90.2	94.0	95.4

T. Jod, und zeigen bei 7°9 das spez. Gew.:

1.0234	1.0433	1.0668	1.0881	1.1112	1.1382	1.1637	1.1893	1.211	1.2293

Dossios u. Weith (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 379; *J. B.* **1869**, 220).

Unterchlorige Säure liefert Chlorid, Jod und Jodat. Seliwanoff (*J. russ. phys. Ges.* 28, (1896) 778; *Bull. soc. chim.* **16**, (1896) 1100; **18**, (1897) 737). — Wird durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid und Antimontrichlorid leicht in Kaliumchlorid verwandelt; Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorsilicium setzen sich nur zum Teil um, indem Kohlenstoff und Jod gebildet werden. Snape (*Chem. N.* **74**, 27. — Entwickelt mit Stickoxyd bei 80° Jod, im Rückstande bleibt Kaliumnitrat. Auden u. Fowler (*Chem N.* **72**, 163). — Das Gemenge von Kaliumjodid und Ammoniumchlorid wird an feuchter Luft langsam feucht und braun, beim Erhitzen entwickelt es Jod und Jodammoniak (vgl. Bd. I.), während Kaliumchlorid und -jodid zurückbleiben. A. Vogel (*J. prakt. Chem.* **22**, 144). Auch beim Erhitzen mit Ammoniumnitrat entwickelt sich reichlich Jod. Emmet. — Verwandelt sich beim Schmelzen mit Kaliumchlorat in Kaliumjodat; auch beim Erhitzen mit Kaliumnitrat oder Baryumnitrat wird wenig, beim Erhitzen mit Baryumperoxyd etwas mehr Kaliumjodat gebildet. E. Henry (*J. Pharm.* **18**, 345). — In Gegenwart von Baryumhydroxyd liefert Ferricyankalium Baryumjodat, doch ist die Reaktion in sehr verdünnter Lösung umkehrbar. Kassner (*Ann.* **236**, (1886) 165). — Ein Gemenge von gleichen Teilen Kaliumjodid, Natriumchlorid, Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure entwickelt vorzüglich Chlorjod. Soubeiran. — Kaliumpermanganat verwandelt in neutraler oder saurer Lösung das Kaliumjodid auch bei großer Verdünnung in Jodat. Hempel (*Ann.* **107**, 100; *J. B.* **1858**, 100). Nach: $KJ + 2KMnO_4 = KJO_3 + K_2O + 2MnO_2$. W. Reinige (*Z. anal. Chem.* **9**, 39, *J. B.* **1870**, 941). S. die übrigen Zersetzungen bei Jodwasserstoffsäure. Verhalten gegen arsenige Säure s. bei dieser. — Färbt sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im Natrium- oder Kaliumdampf auf beginnende Rotglut prachtvoll cyanblau. Giesel (*Ber.* **30**, (1897) 156). Wird auch durch Kathodenstrahlen gefärbt. Goldstein (*Wied. Ann.* **54**, (1895) 371). —

B. *Zweifach-Jodkalium. Kaliumdijodid.* — KJ_2. — Soll in der Lösung von Jod in Kaliumjodid vorhanden sein, weil Bleisalze daraus Bleitetrajodid, PbJ_4, ausfällen. Guyard (*Bull. soc. chim.* [2] **32**, 297).

C. *Dreifach-Jodkalium, Kaliumtrijodid.* KJ_3. — 1. Durch Eintragen der theoretischen Menge Jod in eine heiße, gesättigte Lösung von Kaliumjodid und Abkühlen auf 0°. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **1**, 453). — 2. Durch Abdunsten einer solchen Lösung im Exsikkator. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **2**, 442). Johnson (*J. Chem. Soc.* **1877**, 249). — Monoklin, bei langsamem Kristallisieren derbe Prismen, bei raschem Nädelchen. a : b : c = 0.7065 : 1 : ? 110 : 011 = *70°34'. Wells u. Wheeler.

Dunkelblaue, fast schwarze, lange Prismen; äußerst hygroskopisch; überziehen sich an feuchter Luft sehr rasch mit einer Feuchtigkeitsschicht, welche Interferenzfarben zeigt, dann mit brauner Lösung. Beim Eintragen in Wasser bleibt etwas Jod ungelöst. Aus dieser Lösung kristallisieren anfangs dunkelgefärbte Kristalle von Kaliummonojodid, später wieder Trijodid. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, ebenso in gesättigter Jodjodkaliumlösung. Die Mutterlauge ist im reflektierten Licht dunkelblau, im hindurchgehenden dunkelrot. Schmp. 45°; gibt beim Schmelzen wenig Jod ab, bei höherem Erhitzen hinterbleibt reines KJ. Spez. Gew. 3.498 bei 15°; Molekularvolumen 120.1 Johnson. Ist wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Trijodwasserstoffsäure, $\begin{matrix} J \\ \| \\ J \end{matrix} \rangle JH$, wofür auch Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung

sprechen. Schmidt (*Z. anorg. Chem.* **9**, 431); O'Sullivan (*Z. physik. Chem.* **28**, 523); Osaka (*ibid.* **38**, 743). — Ueber das Verhalten wäßriger Lösungen von KJ zu J s. S. 119.

Bildungswärme $KJ_{fest} + J_{2fest} = KJ_{3fest} + 0$ Kal.; $KJ_{fest} + J_{2gasf.} = KJ_{3fest} + 10.800$ Kal. bei 0°. $KJ_{Lös.} + J_{2gasf.} = KJ_{3Lös.} + 10.200$ Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **90**, 841, **91**, 195). Dissoziation in wäßriger Lösung: Jakovkin (*Z. physik. Chem.* **13**, 539).

Die Lösung von Kaliumtrijodid verliert das aufgenommene Jod beim Kochen oder beim Aussetzen an die Luft. Gay-Lussac. Es ist Abdampfen zur Trockne und fast Schmelzhitze nötig, um alles aufgenommene Jod auszutreiben. Girault (*J. Pharm.* 27, 390). Durchleiten von Luft entzieht bei gewöhnlicher Temperatur Jod, Dossios u. Weith; durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, Baudrimont (*Compt. rend.* **51**, 827; *J. B.* **1860**, 94), mit Aether, Chloroform, Dossios u. Weith, wird die Lösung unter Abgabe des Jods vollständig entfärbt. Bleiessig fällt ein Gemenge von Bleijodid und Jod. Dossios u. Weith. S. dagegen Piffard (*Chem. N.* **3**, 51; *J. B.* **1861**, 140). Schütteln mit Quecksilber entfärbt die Lösung unter Fällung von Mercurojodid, von dem sich ein Teil unter Rückbildung von Quecksilber zu Kaliummercurijodid wieder löst. S. M. Jörgensen.

Alkoholisches Kaliumtrijodid gibt an Schwefelkohlenstoff kein oder nur Spuren Jod ab, obgleich Schwefelkohlenstoff der kaliumjodidfreien Jodtinktur Jod entzieht. Hält die alkoholische Lösung nicht mehr als 2 At. Jod auf 1 Mol. Kaliumjodid, so wird sie beim Schütteln mit Quecksilber ohne Fällung von Mercurojodid entfärbt, indem alles Jod als Kaliummercurijodid gelöst bleibt. Das alkoholische Kaliumtrijodid ist also beständiger als das wäßrige, wie auch folgendes Verhalten zeigt: Bereitet man durch Digestion von kalter Jodtinktur mit Cuprojodid eine alkoholische Lösung von Cuprijodid und versetzt mit alkoholischem Kaliumjodid, so wird unter Bildung von Kaliumtrijodid alles Cuprojodid gefällt, aber viel Wasser klärt die Lösung durch Zersetzung des Kaliumtrijodids und Rückbildung von Cuprijodid. S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 347: *J. B.* **1870**, 255).

D. *Neunfach Jodkalium. Kaliumenneajodid.* KJ_9. — Soll in der mit Jod gesättigten Lösung von Kaliumjodid enthalten sein. Dawson (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 54).

E. *Kaliumdichlorojodid.* — $KJCl_2$. — Chlor wird in eine warme Mischung der ber. Mengen KCl und J in einer zur Lösung des KCl nicht ganz hinreichenden Menge Wasser eingeleitet, bis das Jod in JCl verwandelt ist. Dann wird durch Erwärmen, eventuell unter Wasserzusatz alles in Lösung gebracht und auf 0° abgekühlt. Die Kristalle sind sehr unbeständig. Monoklin; lange Nadeln. a : b : c = 0.7335 : 1 : 1.2204. Beobachtet: (100), (010), (001), (032), (102). (110) : (011) = 72°54'; (102) : (1̄02) = *79°8'. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* 2, 442).

		Wells u. Wheeler.	
K	16.49	15.29	15.35
Cl	29.94	27.53	27.50
J	53.56	50.37	50.12
KCl_2J	99.99	93.19	

F. *Kaliumtetrachlorojodid.* — $KJCl_4$. Analog der entsprechenden Rubidiumverbindung erhältlich. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* 2, 258) vgl. bei Rubidum. — 1. Man vermischt eine warme Lösung von Kaliumchlorid mit Dreifach-Chlorjod, oder mit Jod und leitet Chlor ein. — 2. Man versetzt die warme Lösung von 1 T. Kaliumjodid in 2 T. Wasser mit etwas Salzsäure und sättigt mit Chlorgas, worauf sich beim Erkalten Kristalle bilden. Enthält das Kaliumjodid KOH, so kann sich die Verbindung K,d mit ausscheiden. — 3. Man löst 1 T. neutrales Kaliumjodat bei 40 bis 50° in 8 T. Salzsäure von 1.176 spez. Gew. und läßt langsam erkalten: $KJO_3 + 6HCl = KCl,JCl_3 + 2Cl + 3H_2O$. Auch beim Auflösen von Jod oder Kaliumjodid in mit Kaliumchlorat versetzter Salzsäure beim Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Jod verteilt ist, entsteht dieselbe Verbindung. — Man trocknet die Kristalle nach schnellem Abgießen der Mutterlauge sogleich zwischen Papier, da sie sich bei längerem Stehen unter der Mutterlauge in Kaliumjodat

verwandeln. — FILHOL (*J. Pharm.* 25, 433 u. 506). — Aus warmgesättigten Lösungen nadelförmig, durch langsames Verdunsten im Exsiccator gedrungene Prismen Monoklin. — $\grave{a}:\breve{b}:\grave{c}$ = 0.9268 : 1 : 0.44725. — (110) : (1$\bar{1}$0) = *85°22′; (023) : (0$\bar{2}$3) = *38°3′; (100) : (023) = *84°32′; (120) : ($\bar{1}$20) = 56°58′. WELLS u. WHEELER. Glänzende goldgelbe lange, anscheinend schief rhombische Säulen, welche unerträglich nach Chlorjod riechen, ätzend schmecken und die Haut zerfressen. — Sie entwickeln beim Erhitzen Dreifach-, dann Einfach-Chlorjod neben freiem Chlor und Jod und hinterlassen Kaliumchlorid; feuchte Kristalle entwickeln nur die letzteren Produkte, kein Dreifach-Chlorjod. An der Luft verliert das Salz unter Gewichtsabnahme schnell seine schön gelbe Farbe und wird undurchsichtig; Wasser löst es sehr leicht unter Bildung von Kaliumchlorid und Kaliumchlorat. Aether entzieht den Kristallen das Chlorjod und damit Farbe und Geruch. FILHOL.

	Kristalle.		FILHOL.		WELLS u.	WHEELER.
KCl	74.6	24.12	24.22	K	12.66	11.98
JCl_3	233.5	75.88		Cl	46.10	45.31
				J	41.23	42.50
$KCl.JCl_3$	308.1	100.00		$KCl.JCl_3$	99.99	99.79

G. *Kaliumdibromojodid*, KBr_2J. — Man bringt eine sehr konzentrierte warme Auflösung der berechneten Mengen von Kaliumbromid, Brom und Jod längere Zeit auf niedere Temperatur. Schöne, an der Luft rasch teilweise zersetzliche Kristalle. Rhombisch. a : b : c = 0.7158 : 1 : 1.1691. Beobachtet: (100), (010), 011, (021), (102). (110) : (011) = 71°12′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *98°55′; (102) : (10$\bar{2}$) = 78°28′. WELLS u. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* 2, 442).

		WELLS u.	WHEELER.
K	11.99	12.21	—
Br	49.06	51.25	51.61
J	38.94	30.42	29.11
KBr_2J	99.99	93.88	

H. *Unterjodigsaures Kalium*, s. Unterjodige Säure. — Entsteht in Lösung neben Kaliumjodid, wenn man eine wäßrige Jodlösung mit wenig Kaliumhydroxyd reagieren läßt. Bleicht Indigo stärker als Chlor oder Hypochlorit, bleicht Lakmus gar nicht. TAYLOR (*Chem. N.* 76, 27).

J. *Jodigsaures Kalium?* — Löst man gleiche Moleküle Jod und käufliches Kaliumhydroxyd in Wasser und verdampft zur Trockene, ohne bis zur Entwicklung von Sauerstoff zu erhitzen, so liefert die Lösung dieses Rückstandes in Wasser sehr große Kristalle, verschieden von denen des Kaliumjodids und des Kaliumjodats. Ihre wäßrige Lösung enthält Jodsäure und Kaliumjodid, Alkohol entzieht ihnen Kaliumjodid, Kaliumjodat hinterlassend. Also ein dem Natriumsalz von MITSCHERLICH entsprechendes Salz (s. d.). REIMANN (*Mag. Pharm.* 23, 89).

K. *Jodsaures Kalium.* — Kalium, welches man auf eine konz. Lösung von Jodsäure wirft, wird unter Entflammung nach allen Richtungen fortgeschleudert. DITTE. Ein von GAY-LUSSAC erhaltenes basisches Salz vermochten RAMMELSBERG und MILLON nicht darzustellen, auch DITTE erhielt aus der Lösung von a) in Kalilauge nur unverändertes einfachsaures Salz. — a) *Neutrales. Bildung*, vgl. Jodsäure; aus Kaliumperjodat S. dieses. — 1. Man fügt zu Kalilauge Jod bis zur beginnenden Bräunung, dampft zur Trocknis ab und entzieht dem Rückstande das Kaliumjodid durch Alkohol von 0.81 spez. Gew. Etwa vorhandenes Kaliumkarbonat entfernt man durch Zusatz von Essigsäure und Ausziehen des Kaliumacetats mit Alkohol. GAY-LUSSAC. — 2. Man neutralisiert Jodsäure mit Kaliumhydroxyd oder -karbonat. MILLON. — 3. Man erhitzt Kaliumjodid im Thontiegel zum Schmelzen, läßt erkalten, bis die Masse nur noch halbflüssig ist, und trägt allmählich $1^1/_2$ T. Kaliumchlorat ein, wodurch die Masse flüssig wird, sich aufbläht und zu einem schwammigen Gemenge von Kaliumjodat und Kaliumchlorid erstarrt. Man löst in heißem Wasser, läßt das Kaliumjodat aus kristallisieren und reinigt es durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol. O. HENRY (*J. Pharm.* 18, 345; *Schw.* 65, 442). — STAS (*Atomgew. u. Proport.* Leipzig 1867, 113) erhitzt ein gut

getrocknetes inniges Gemenge von gleichen Molekülen Kaliumjodid und Kaliumchlorat in einer Retorte bis zu der Temperatur, bei welcher danebenstehendes Kaliumchlorat Sauerstoff entwickelt, wo bei nicht zu starkem Erhitzen die Umwandlung ohne Freiwerden von Sauerstoff vollständig ist. Die wieder erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser übergossen, wobei sie zerspringt, und zerrieben. Darauf befreit man sie durch Auslaugen von der Hauptmenge des Kaliumchlorids. Schon bei der ersten Kristallisation und dem Auswaschen erhält man reines Salz. — 4. Man leitet zu Jod, welches in kaltem Wasser verteilt ist, Chlor bis zur vollständigen Auflösung, fügt auf 1 At. Jod 1 Mol. Kaliumchlorat zu und erwärmt, wobei unter reichlicher Chlorentwicklung Jodat gebildet wird, welches beim Erkalten kristallisiert: $JCl + KClO_3 = KJO_3 + 2Cl$. L. Henry *Ber.* **3**, 893; *J. B.* **1870**, 251). Durch Zersetzung von Kaliumchlorat mit Jod erhaltenes Kaliumjodat wird an der Luft gelb. Stas (*Atomgew. u. Proport.* Leipzig **1867**, 114). — 5. Man fügt zu einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1 l heißen Wassers 20 g Kaliumjodid, in wenig heißem Wasser gelöst, hinzu, erhitzt 20—30 Minuten auf dem Wasserbade, reduziert das überschüssige Permanganat mit Alkohol, filtriert, macht das Filtrat mit Essigsäure schwachsauer und dampft auf 50 ccm ein. Mit Alkohol auszuwaschen. Reaktion: $2KMnO_4 + KJ + H_2O = 2MnO_2 + 2KOH + KJO_3$. Gröger (*Z. angew. Chem.* **1894**, 13; Péan de Saint-Giles (*Compt. rend.* **46**, (1858) 624). Jod allein kann auch schon reduzierend wirken, die Reaktion verläuft dann vielleicht nach: $5KMnO_4 + 3J + H_2O = 3KJO_3 + 2KOH + 5MnO_2$. Soltsien (*C.-B.* **1888**, 29). — 6. In sehr reinem Zustand durch Umsetzung von Baryumjodat mit Kaliumsulfat. Stevenson (*Chem. N.* **86**, 201). — 7. Man elektrolysiert eine Jodkaliumlösung unter Zusatz von etwas Bichromat. Müller (*Z. Elektrochem.* **5**, 469). —

α) *Wasserfreies.* — Aus der wäßrigen Lösung werden stets wasserfreie Kristalle erhalten, welche, bei 15 bis 20° gebildet, klein, matt und miteinander verwachsen, bei 100° angeschossen milchweiße Würfel sind. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 47; *J. B.* **1870**, 254). Tesseral. Gewöhnlich Kristallwarzen; an isolierten Kristallen sind meist nur Würfelflächen sichtbar, einmal wurde ein Würfeldodekaeder beobachtet. Marignac (*Ann. Min.* [5] **9**, 34; *J. B.* **1856**, 297). Isomorph mit Rubidiumjodat. Aus Mischungen mit Ammoniumjodat kristallisieren Mischkristalle, je nach dem Ueberwiegen der Bestandteile in isodimorphen Formen. Eakle (*Z. Kryst.* **26**, 564). — Spez. Gewicht 3.979 gegen Wasser von 17°5, Kremers (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67), 2.601. Ditte.

1 T. Kaliumjodat löst sich in 13 T. Wasser bei 14°, Gay-Lussac; bei

0°	20°	40°	60°	80°	100° in
21.11	12.29	7.76	5.40	4.02	3.10 T. Wasser.

Die gesättigte Lösung siedet bei 102°. Kremers (*Pogg.* **97**, 5; *J. B.* **1856**, 274). Spez. Gew. der Lösung nach Kremers (*Pogg.* **96**, 62; *J. B.* **1855**, 295), von Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, 290) berechnet:

Proz. KJO_3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Spez. Gew.	1.010	1.019	1.027	1.035	1.044	1.052	1.061	1.071	1.080	1.090

Leitfähigkeit:	v	32	64	128	256	512	1024
	μ	94.3	97.7	100.5	102.6	104.3	105.4

Walden (*Z. physik. Chem.* **1**, 63).

Optische Refraktion in verdünnter Lösung $\mu = 0.106$; Mol. Refraktion $\mu M = 22.8$. Doumer (*Compt. rend.* **110**, (1890) 41).

Kaliumjodidhaltiges Wasser löst Kaliumjodat leichter als reines, Girault, ein Doppelsalz wird aus der Lösung nicht erhalten. Ditte. — Löst sich nicht in Alkohol.

Wirkt giftig. Melsens (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 157; *C.-B.* **1872**, 552). — Verändert sich nicht bei 200°, Ditte, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich (erst bei bedeutend höherer Temperatur als Kaliumchlorat. St[illegible]) in Sauerstoff und ruhig schmelzendes Kaliumjodi[illegible]
werden von Jod (gegen Herzog [*N. Br. Arch.* **14**,

einer Periode der Zers. überjods. Salz gebildet wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 137, 305). Verändert sich bei 100° nicht, wird bei 120° braun, dann bis zum Schmelzpunkt immer dunkler braun. Verliert beim Schmelzpunkt wenig Joddampf und wird weiß, nach längerem Schmelzen wieder fest. Die Substanz verliert dabei 0.308 % J und 22.59 % O, während dem Uebergang in KJ 22.43 % entsprechen würden. COOK (*J. Chem. Soc.* 65, 802). Das mit Braunstein oder Graphit gemengte Kaliumjodat wird schon weit unter dem Schmelzpunkte des Salzes zu Jod, Sauerstoff und Kali zersetzt. SCHÖNBEIN (*Pharm. Viertelj.* 6, 451; *J. B.* 1857, 63). —

Wird von Hydrazinsulfat fast momentan quantitativ unter Stickstoffentwicklung reduziert. SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* 37, (1904) 184). — Wird in verdünnter Lösung durch Schütteln mit Eisenfeile oder Zinkpulver, nicht durch Kupfer oder Zinn zu Jodid reduziert, in konzentrierter durch den elektrischen Strom mit Kupfer- und Eisenelektroden. PELLAGRI (*Ber.* 8, 1357). CHIAPPE u. MALESCI (*Gazz. chim.* 1876, 320). — Die übrigen Zers. s. bei Jodsäure; Zers. durch Phosphor: POLACCI (*J. prakt. Chem.* [2] 9, 47). —

Bildungswärme aus den festen Elementen 124.49 Kal. THOMSEN; 123.90 Kal. BERTHELOT; mit J gasf. 129.36 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 13, 20). Neutralisationswärme KOH + HJO_3 (beides Lös.) = 13.81 Kal. Lös. von 1 Aeq. in 1 l bei 13° = 14.3 Kal.; dgl. in 4 l 14.25 Kal. BERTHELOT. $KJO_{3\,fest} = KJ_{fest} + 30$—44.1 Kal. BERTHELOT, —44.36 Kal. THOMSEN; in Lösung: —42.6 Kal. THOMSEN, —43.4 Kal. BERTHELOT. Lösungswärme —6.78 Kal. THOMSEN; für 1 T. KJO_3 in 40 T. Wasser bei 12° —6.05 Kal. Verdünnungswärme einer Lösung von 1 Aeq. in 2 l Wasser mit 2 l Wasser bei 13°: —0.36 Kal. BERTHELOT.

			GAY-LUSSAC.	MILLON.		Oder			DITTE.
KJ	166	77.57	77.41	77.53		K_2O	94.3	22.03	22.21
3O	48	22.43	22.59	22.47		J_2O_5	333.7	77.97	77.81
KJO_3	214	100.00	100.00	100.00		KJO_3	428	100.00	100.02

β) *Mit ½ Mol. H_2O.* — Aus der Lösung von α) in heißer verdünnter Schwefelsäure schießen nach einigen Tagen durchsichtige miteinander verwachsene Kristalle des wasserhaltigen Salzes an. Sie sind rhombisch, bestehend aus Prisma mit einer Zuschärfung durch ein Makrodoma. Sie werden beim Liegen rötlich, schmelzen beim Erhitzen und werden bei 190° wasserfrei. DITTE.

			DITTE.
K_2O	94.3	21.14	21.10
J_2O_5	333.7	74.82	74.65
H_2O	18	4.04	4.12
$2(KJO_3),H_2O$	446.0	100.00	99.87

b) *Difluorjodsaures Kalium.* JO_2Fl_2K. — Man läßt eine Lösung von Kaliumjodat oder eine solche von je 1 Mol. Jodsäure und Kaliumfluorid in ca. 40 %iger Flußsäure bei mäßiger Wärme verdunsten. Farblose, tafelförmige Kristalle, an trockener Luft beständig, an feuchter trübe werdend. Schmilzt im offenen Rohr zu einer farblosen, dann gelb werdenden Flüssigkeit, die J, O, und HFl abgibt und unreines KFl hinterläßt. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser unter Zersetzung. — Aus 40 %iger HFl umkristallisierbar. — H_2SO_4 von —10° wirkt nicht darauf ein. Beim Erwärmen entwickelt sich HFl. WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* 20, 30).

Rhombisch holoëdrisch. Tafeln nach (001). — a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.4148. — (100) : (001) = 90°1'; (010) : (001) = 90°; (100) : (010) = 90°; (101) : (001) = *54°57'; (112) : (001) = *45°7'; (11) : (001) = 54°51'; (100) : (112) = 59°56'; (102) : (001) = 35°31'; Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achse (010); spitze Bisektrix ⊥ (001); Dispersion nicht sehr stark. Doppelbrechung negativ.

		WEINLAND u. LAUENSTEIN
J	53.76	53.8
O	13.56	13.8 a. d. Diff.
Fl	16.09	15.6
K	16.59	16.8
JO_2Fl_2K	100.00	100.0

c) *Einfachsaures.* $KJO_3.HJO_3$. — 1. Die wäßrige Lösung von a), mit Salzsäure versetzt, gibt bei Zusatz von Alkohol einen Niederschlag von b) SERULLAS. — 2. Man neutralisiert Jodsäure zur Hälfte mit Kalilauge und läßt kristallisieren. MILLON. DITTE. — 3. Man löst a) in kochender verdünnter Salpetersäure und läßt langsam erkalten. DITTE. — 4. Läßt man die Lösung des Doppelsalzes von Kaliumchlorid mit einfach-jodsaurem Kalium- (s. u. d) in viel Wasser bei 25° verdunsten, so kristallisiert c) SERULLAS. — Beim Eintragen von Jod in die Lösung von Kaliumchlorat; nach MILLON einfache Ersetzung des Chlors durch Jod; nach BASSET (*J. Chem. Soc.* 57, 766; *Chem. N.* 62, (1890) 97), erfolgt jedoch die Reaktion $10KClO_3 + 6J_2 + 6H_2O = 6KHJ_2O_6 + 4KCl + 6HCl$, zu deren Einleitung eine geringe Menge freier Säure notwendig ist; bei weiterem Eindampfen erfolgt dann noch die Reaktion $KHJ_2O_6 + 8KCl + 12HCl = 9KCl + 6H_2O + JCl + JCl,HCl + 4Cl_2$. — Kristallisiert in drei verschiedenen Formen: rhombisch und in zwei nicht aufeinander zurückführbaren monoklinen Formen, welche sämtlich unabhängig von der beim Kristallisieren herrschenden Temperatur auftreten, α) besonders bei kleinem Ueberschuß an freier Säure, β) bei Gehalt der Lösung an einfach-saurem Salz, γ) stets zugleich mit α) und β). Die sehr dünnen glänzenden, zu Rosetten vereinigten Blätter dieser letzteren Form verwandeln sich beim Liegen in der Flüssigkeit oft in α). MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 9, 35).

α) Die Kristalle des rhombischen Typus (Fig. 10) sind dick tafelartig, indem die Flächen in der Zone der Hauptachse wenig entwickelt sind. Vorherrschend ist das basische Pinakoid (c) und zwischen ihm und dem Prisma ∞P (p) liegen die Pyramiden $^2/_3$P (u) und P (o); in der Zone der Makrodiagonale das Pinakoid ∞P$\bar{\infty}$ (a) und die Domen P$\bar{\infty}$ (r) und $^1/_2$P$\bar{\infty}$ (s); das Brachypinakoid (b) nur schwach entwickelt. — p : p = *97°56′; r : r (oben) = 76°2′; s : s (oben) = 114°48′; o : a = 130°30′; o : b = 124°28′; o : c = 120°31′; u : a = 124°23′; u : b = 119°29′; u : c = *131°29′. Unvollkommen spaltbar nach c. Diamantartiger Glasglanz. SCHABUS (*Best. der Kristallgestalten*, Wien 1855, 36).

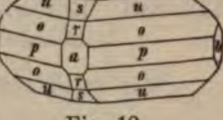


Fig. 10.

MARIGNAC (a. a. O.) bestätigt diese Messungen und fügt noch die Pyramide 2P hinzu; 2P : 0P = 106°4′.

β) Die erste monokline Form (Fig. 11 a), b) u. c) erscheint stets in Zwillingen. Die Kristalle sind in der Richtung der Orthodiagonale lang gestreckt. In der Zone derselben liegen ∞P∞ (a), 0P (c), $^2/_3$P∞ (r), außerdem erscheinen das Prisma ∞P2 (t), das Klinodoma $^1/_2$P$\grave{\infty}$ (q) und die vollständige Pyramide P (u), —P (o). — t : t (über a) = 76°48′; t : c = 91°42′; a : c = *92°44′; q : q (über c) = 119°52′; q : c = *149°56′; r : a = 104°30′; r : c = 162°46′; o : a = 108°20′; s : c = *129°22′; u : a = 105°3′; u : c = 128°10′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 1° ab. Die Zwillingsbildung erfolgt nach zwei Gesetzen. In den meisten Fällen ist die Zwillingsebene das als Kristallfläche nicht vorkommende Hemiorthodoma $^1/_4$P∞ und die Zwillinge sind entweder Berührungs- oder Durchkreuzungszwillinge; im letzteren Falle verschwinden häufig die kleineren durch r gebildeten einspringenden Winkel seltener auch die durch c gebildeten größeren, dann bilden die vier Flächen a ein rhom[illegible] Prisma, dessen stumpfer Winkel = 132°22′ (gemessen 130°) sein muß. [illegible] [illegible]pinakoid a die Zwillingsebene ist, sind viel seltener [illegible] hatte RAMMELSBERG

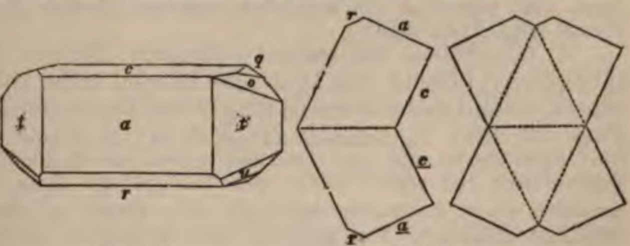


Fig. 11a. Fig. 11b und c.

Handbuch der krist. Chemie, Berlin **1855**, 145) dieselben Kristalle bestimmt, dabei aber a : c rechtwinklig, daher a als Klinopinakoid genommen. Dann hat MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 9, 37) die Angaben von SCHABUS bestätigt und noch ein paar Flächen hinzugefügt, dabei aber die Kristalle so aufgestellt, daß SCHABUS' Orthopinakoid bei ihm zum basischen Pinakoide wird und umgekehrt.

γ) Die zweite monokline Form (Fig. 12) erscheint tafelförmig durch Vorwalten des basischen Pinakoids (c). Zwischen diesem und dem Prisma ∞P (p) liegen die Hemipyramiden —P (o), —$^2/_3$P (?), —$^3/_4$P (?); in der Zone der Orthodiagonale die Hemidomen —P∞, —$^3/_4$P∞ (?), —$^3/_5$P∞ (?), —$^1/_2$P∞ (u), —$^2/_5$P∞ (?). P∞ (a), $^1/_2$P∞ (i), $^3/_8$P∞; in der Zone der Klinodiagonale die Klinodomen P$\grave{\infty}$ (e), 2P$\grave{\infty}$ (d). Da die Domen im Gegensatz zu den Pyramidenflächen sehr entwickelt sind, so erscheinen die Kristalle mit rektangulärem Umriß. — p : p (an den Enden der Klinodiag.) = *99°30'; o : —$^2/_3$P = 131°20'; c : —$^3/_4$P = 128°28'; c : o = *122°0'; c : p = *96°40'; c : —$^2/_5$P∞ = 151°18'; c : u = 146°11'; c : —$^3/_5$P∞ = 141°46'; c : —$^3/_4$P∞ = 136°18'; c : —P∞ = 129°28'; c : a = 62°44'; c : i = 40°10'; c : $^3/_8$P∞ = 31°31'; c : e = 128°0'; c : d = 111°20'. Die Zahlen sind das Mittel vieler Messungen, deren einzelne bis auf 1$^1/_2$° differieren. MARIGNAC (a. a. O.) macht auf die Uebereinstimmung mancher Winkel der drei Formen aufmerksam, hält diese aber für zufällig und die Formen für durchaus verschieden.

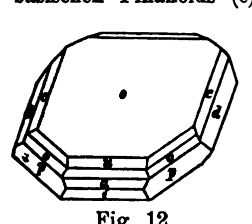


Fig. 12.

Schmeckt sauer, zusammenziehend und rötet Lackmus. SERULLAS. Verliert nach MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 407) bei 130 bis 150° 2,30% Wasser. Entwickelt in der Hitze Sauerstoff und Jod und wird zu a), dann zu Kaliumjodid. Verpufft auf glühenden Kohlen. Löst sich in 75 T. Wasser von 15°, nicht in Alkohol. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 22, 181; **43**, 144; **45**, 59). Läßt sich bei 30° aus Wasser umkristallisieren. MEERBURG (*Chem. Weekblad* **1**, (1904) 474). — KJ und Mineralsäuren zersetzen nach der Gleichung: $KHJ_2O_6 + 10KJ + 11HCl = 11KCl + 6H_2O + 12J$. KJ allein gibt: $6KHJO_3 + 5KJ = 11KJO_3 + 6J + 3H_2O$. MEINECKE (*Chem. Z.* **29**, 2). — Bildungswärme aus KJO_3, fest, und HJO_3, krist. = 3.1 Kal. Lösungswärme 11.8 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, 25).

Leitfähigkeit:						
v	32	64	128	256	512	1024
μ	360.8	393.2	416.1	430.7	438.4	442.5

WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, 63).

			MARIGNAC.	DITTE.
K_2O	94.3	12.09	11.48	11.90
$2J_2O_5$	667.4	85.60	84.96	85.64
H_2O	18	2.31		2.49
$KJO_3.HJO_3$	779.7	100.00		100.03

Schon PENNY und MILLON gaben diese Formel, SERULLAS und RAMMELSBERG (*Kristall. Chem.* 145) hielten es für wasserfrei, letzterer (*Neueste Forschung.* 67) gibt später die Formel $2(K_2O,2J_2O_5).3H_2O$.

d) *Chlorkalium mit saurem jodsaurem Kalium.* $KCl.KJO_3.HJO_3$. — Man sättigt eine Lösung von Dreifach-Chlorjod nicht völlig mit Kaliumhydroxyd oder -karbonat und läßt die Lösung freiwillig verdunsten. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **43**, 121). RAMMELSBERG (*Pogg.* **97**, 92; *J. B.* **1856**, 298) verteilt Jod in Wasser, leitet Chlor ein bis alles gelöst ist und versetzt mit Kaliumkarbonat bis sich das anfangs abgeschiedene Jod wieder gelöst hat. Bei größerer Konz. der Lösung mengt sich den Kristallen etwas Kaliumtetrachlorojodid bei. FILHOL (*J. Pharm.* **25**, 506). — 2. Man erwärmt neutrales Kaliumjodat mit Salzsäure, wobei die Lösung gelb wird und nach Chlor riecht, und läßt langsam verdunsten. SERULLAS. RAMMELSBERG. Die Salzsäure muß mit der 12-fachen Wassermenge verdünnt sein, dann entwickelt sie kein Chlor und bildet kein Kaliumchlorojodid. FILHOL. Aus einer Lösung von Kaliumchlorid und einfach saurem Kaliumjodat schließt letzteres Salz für sich an, da zur Bildung des Doppelsalzes freie Salzsäure nötig ist. SERULLAS. — 4. Aus einer Lösung von Kaliumtetrachlorojodid. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **2**, 446). — Meist kleine farblose durchsichtige Kristalle von saurer Reaktion. SERULLAS. An de[r] Luft beständige Prismen. WHEELER. Rhombisch, die Kristalle nach d[er] Makrodiagonale ausgedehnt. In ihrer Zone liegen das Makropinakoid ∞P$\bar{\infty}$,

Makrodomen $\bar{P}\infty$ und $^1/_2\bar{P}\infty$ und das basische Pinakoid 0P; in der Zone der Hauptachse das Prisma ∞P und die beiden Pinakoide $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$; selten erscheint P2, mit $\infty\breve{P}\infty$ und $^1/_2\bar{P}\infty$ in einer Zone liegend. Von $\bar{P}\infty$ ist oft nur eine Fläche entwickelt, von den 4 Prismenflächen dehnt sich ein Paar oft unsymmetrisch aus, so daß das Prisma rhomboidisch erscheint. — $\infty P : \infty P = {}^*97°52'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ (oben) $= {}^*97°0'$; $^1/_2\bar{P}\infty : {}^1/_2\bar{P}\infty$ (oben) $= 132°16'$; $^1/_2\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 162°22'$; $\infty P : \bar{P}\infty = 119°58'$; $\infty P : {}^1/_2\bar{P}\infty = 107°56'$; $P2 : \infty\bar{P}\infty = 109°18'$; $P2 : \infty\breve{P}\infty = 125°11'$; $P2 : 0P = 138°22'$; $P2 : {}^1/_2\bar{P}\infty = 144°49'$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 97, 92). MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 9, 45) bestätigt diese Messungen und macht auf einen Zusammenhang zwischen dieser Substanz und der rhombischen Form des einfachsauren jods. Kaliums aufmerksam. Bei Letzterem verhalten sich die drei Axen = 1.1470 : 1 : 2.6176 d. i. 3 × 0.8725, bei unserem Körper wie 1.1483 : 1 : 0.8847. Es ist also durch den Zutritt des Kaliumchlorids die Hauptachse gewachsen.

Die Kristalle verwittern an der Luft, SERULLAS, nicht, WHEELER, sie zersetzen sich nicht bei 100°. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 9, 44; *J. B.* 1856, 298). Sie verlieren beim Erhitzen anhängendes Wasser, schmelzen, entwickeln Chlorjod, Jod und Sauerstoff und hinterlassen ein Gemenge von Kaliumchlorid und Kaliumjodid. RAMMELSBERG, WHEELER. Das gebundene Wasser geht erst gegen 260° zugleich mit Chlorjod fort. MILLON. Sie lösen sich in 19 T. Wasser von 15°, SERULLAS, aus der Lösung kristallisirt einfachsaures Kaliumjodat. RAMMELSBERG. Sie geben an kalten Alkohol das Kaliumchlorid ab. FILHOL.

	Kristalle		SERULLAS.	RAMMELSBERG.	MARIGNAC.
K_2O	94.3	10.15			
$2\,J_2O_5$	667.4	71.84	71.39	71.11	71.87
2 K	78.3	8.43			
2 Cl	70.9	7.64	7.40	8.13	7.38
H_2O	18	1.94			2.47
KCl,KJO_3,HJO_3	928.9	100.00			

		WHEELER
K	16.82	16.89
J	54.66	54.46
Cl	7.64	7.72
O	20.66	—
H	0.22	0.20
$KCl.KJO_3.HJO_3$	100.00	

100 T. der Kristalle liefern 20.29 K_2O, MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 410; *Berzel. J. B.* 24, 174), 20.93 RAMMELSBERG, 19.93. MARIGNAC (Rechn. 20.28). Sie sind nach RAMMELSBERG wasserfrei, was MARIGNAC widerlegte.

e) *Zweifachsaures,* $KJO_3.2HJO_3$. — Aus Kaliumhydroxyd und 3 Mol. Jodsäure; auch ein Ueberschuß von Jodsäure liefert dasselbe Salz. MILLON. DITTE. Auch aus der Mischung von a) oder c) mit anderen Mineralsäuren; bei Anwendung von Schwefelsäure bleibt in der Mutterlauge das Doppelsalz von Kaliumjodat und -sulfat (s. dies.). SERULLAS. — Große wasserhelle Kristalle, sich mit der Zeit rötlich färbend. SERULLAS. Triklin. Ein rhomboides Prisma ∞,P und $\infty P,$ mit Abstumpfung der scharfen Kanten durch das Brachypinakoid $\infty\breve{P}\infty$ bildet ein sechsseitiges Prisma; außerdem das basische Pinakoid und die Tetartopyramide $P,$ — $\infty,P : \infty P, = 124°30'$; $\infty P, : \infty\breve{P}\infty = 115°12'$; $\infty,P : \infty\breve{P}\infty = 120°18'$; $\infty P, : 0P = 107°40'$; $\infty,P : 0P = 115°22'$; $\infty\breve{P}\infty : 0P = 80°50'$, $\infty P, : P, = 130°18'$. Spaltbar nach 0P und $\infty P,$. RAMMELSBERG (*Handbuch der krist. Chemie,* Berlin 1855, 146) und MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 9, 43; *J. B.* 1856, 297).

Verliert bei 150 bis 200°, DITTE, bei 170 bis 240° 3,25 % Wasser. MILLON. Entwickelt, bis zum Schmelzen erhitzt, Sauerstoff und $^2/_3$ des Jods und hinterläßt Kaliumjodid. — Löst sich bei 15° in 25 T. Wasser, welche Lösung zuerst Kristalle von b), dann von c) absetzt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 117). Läßt sich bei Gegenwart von überschüssiger Jodsäure aus Wasser unverändert umkristallisieren. Lösungen, welche 9.51 % KJO_3 und [illegible] enthalten sind gesättigt; in ihnen treten das einfachsaure und das zweifachsau[illegible]nkörper auf. MEERBURG (*Chem. Weekblad* 1, (1904) 474).

Leitfähigkeit:				
v	32	64	128	256
μ	578	653	708	737

ROSENHEIM und LIEBKNECHT (*Ann.* 308, 4[illegible]

			MARIGNAC.	DITTE
K_2O	94.3	8.33	8.25	8.56
$3J_2O_5$	1001.1	88.49	88.42	88.03
$2H_2O$	36	3.18	3.38	3.40
$KJO_3.2HJO_3$	1131.4	100.00	100.05	99.99

SERULLAS und RAMMELSBERG hielten das Salz für wasserfrei. — Verliert beim Glühen 22.51 % Sauerstoff (Rechn. 22.63). MILLON.

L. *Ueberjodsaures Kalium.* — Beim Neutralisieren einer verdünnten Lösung von Ueberjodsäure mit verdünntem Kaliumhydroxyd ist die Wärmeentwicklung gering (5.5 Kal.), bis auf 1 Mol. Ueberjodsäure, H_5JO_6, ein Mol. Kaliumhydroxyd verbraucht ist, bei weiterem Zusatz von Kaliumhydroxyd steigt die Wärmeentwicklung sehr bedeutend und fast proportional dem verbrauchten Kaliumhydroxyd, bis sie bei 2 Mol. KOH für 1 Mol. H_5JO_6 ihr Maximum erreicht hat (21.44 Kal.). Bei Zusatz von mehr Kaliumhydroxyd erfolgt nur noch eine geringe Wärmeentwicklung (3.15 Kal.), etwas größer für das zunächst hinzukommende Mol. als für die beiden folgenden (je 2.3 Kal.). — Daraus läßt sich schließen, daß das Mol. der Ueberjodsäure doppelt ist, daß dasselbe bei Zugabe des ersten Mol. KOH gespalten wird, daß der wahre Neutralitätspunkt bei Zugabe von zwei Mol. KOH liegt, daß das hierbei erhaltene Salz das Molekül $K_8J_4O_{18}$ besitzt, und daß noch basische Salze in Lösung existieren. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* 1, 244; *Ber.* 6, 2). Die auch nach Zusatz von 1 Mol. Kaliumhydroxyd noch stark saure Flüssigkeit wird neutral, wenn auf 2 Mol. H_5JO_6 3 Mol. KOH verbraucht sind, und fällt dieser Punkt mit dem Inflexionspunkt einer Kurve zusammen, welche die bei steigendem Kaliumhydroxydzusatz zu Ueberjodsäure eintretende Wärmeentwicklung darstellt. Aus dieser neutralen Lösung und rascher aus der sauren scheiden sich bei 800 Mol. Wasser gegen 1 Mol. überjods. Salz noch Kristalle aus. J. THOMSEN.

Nomenklatur nach RAMMELSBERG und BLOMSTRAND (s. bei Ueberjodsäure).

a) *Drittel-Perjodat, Mesohyperjodsaures.* $3K_2O,J_2O_7,8H_2O = K_3JO_5,4H_2O$. — Man vermischt konz. alkoholisches Kali mit einer warmem konz. Lösung von d, worauf nach 12 Stunden Rhomboeder erscheinen. Wird an der Luft feucht und zieht stärker Kohlendioxyd an, als das entsprechende Natriumsalz. Löst sich mit alkalischer Reaktion leicht in Wasser. A. IHRE (*Om öfverjodsyrans Mättningscapacitet*, Oerebro 1869, 13).

	Neben konz. H_2SO_4.		A. IHRE.
$3K_2O$	282.8	35.68	35.51
2J	253.7	32.01	32.02
7O	112	14.13	14.02
$8H_2O$	144	18.18	18.22
$K_3JO_5,4H_2O$	792.5	100.00	99.77

b) *Halb-Perjodat, Dimesohyperjodsaures.* $2K_2O,J_2O_7,9H_2O = K_4J_2O_9,9H_2O$. — 1. Man dampft die mit KOH versetzte Lösung von d) zum Kristallisieren ab. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — 2. Man trägt zerriebenes Salz d in alkoholische Kalilauge ein, so lange es sich noch mit Leichtigkeit löst, worauf sich das Salz in Nadeln abscheidet. IHRE. — Die (nach MAGNUS u. AMMERMÜLLER wasserfreien) nach RAMMELSBERG (und IHRE) stets wasserhaltigen, oft sehr großen Kristalle verlieren alles Wasser neben konz. Schwefelsäure. RAMMELSBERG. — Triklin, von prismatischem Habitus durch Ausdehnung der Kristalle nach der Hauptachse. In ihrer Zone erscheinen ∞P$\bar{\infty}$, ∞P', ∞'P, ∞P$\breve{\infty}$. Am Ende der Hauptachse sind die Tetartopyramiden P', 'P, sowie das basische Pinakoid am meisten entwickelt. Die Polkante von P' und 'P ist abgestumpft durch 'P'$\bar{\infty}$; zwischen 0P und ∞P$\breve{\infty}$ liegen die Brachyhomidomen ,P'$\breve{\infty}$ und 'P,∞, zwischen P' und 0P die Tetartopyramide 1/2P' und zwischen ,P'$\breve{\infty}$ und ∞P$\bar{\infty}$ die Tetartopyramide 3,P$\bar{3}$. — Die Flächen der Brachydomen, seltener 0P und 1/2P', bleiben bisweilen aus. Von den beiden Flächen des Brachypinakoids ist die eine oft viel mehr ausgedehnt als die Gegenfläche. Zwillinge sind mit ∞P$\breve{\infty}$ verwachsen und liegen symmetrisch dazu. — ∞P$\bar{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 85°15',5; ∞P$\bar{\infty}$: ∞P' = *148°54',5; ∞P$\bar{\infty}$: ∞,P = 151°16,5; ∞P$\breve{\infty}$: ∞P' = *116°21; ∞P$\breve{\infty}$: ∞'P = 123°16; ∞'P : ∞P' = 120°11'; ∞P$\breve{\infty}$: 0P = 99°7'; ,P'$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 127°35'; ,P'$\breve{\infty}$: 0P = 149°59'; 'P,$\breve{\infty}$: 0P = 146°43'; ,P'∞ : ∞P$\breve{\infty}$ = 114°10'; ∞P$\bar{\infty}$: 0P = 57°17'; 'P'$\bar{\infty}$: 0P = 57°17'; 'P'$\bar{\infty}$: ∞P$\bar{\infty}$ = 120°53'; ∞P' : 0P = 66°10'; P' : ∞P' = 129°35'; P' : 0P = 116°34'; 1/2P' : 0P = 145°15',5; ∞P' : 0P = 58°4'; 'P : P' = 117°0'; P' : ∞P$\breve{\infty}$ = *124°34'; P' : 'P'$\bar{\infty}$ = 149°39'; 'P : ∞P$\breve{\infty}$ = 118°26'; 'P'$\bar{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = *94°13'; ∞P$\bar{\infty}$: ,P'$\breve{\infty}$ = 118°17', ∞P$\bar{\infty}$: P' = *112°27'; 3P$\bar{3}$: 0P = 136°3'; 3P$\bar{3}$: P' = 83°85'.

P. GROTH (*Pogg.* **134**, 536); daselbst auch über optische Verhältnisse. — Das getrocknete Salz verliert beim Schmelzen $^8/_9$ seines Sauerstoffs oder 22.19 % (Rechn. 23.52), und hinterläßt 77.74, MAGNUS u. AMMERMÜLLER, 76.12 %, RAMMELSBERG, eines Gemenges von KJ und K_2O von der Formel 2KJ, K_2O, vielleicht ein Oxyjodid. RAMMELSBERG. Die wss. Lsg. nimmt J auf und bildet KJO_3 und KJ ($K_4J_2O_9 + 2J = 3KJO_3 + KJ$); Cl in die kochende wss. Lsg. geleitet, erzeugt Salz d): ($3K_4J_2O_9 + 6Cl = 6KJO_4 + KClO_3 + 5KCl$). J. PHILIPP (*Pogg.* **137**, 319; *J. B.* **1869**, 224). — Löst sich mit schwach alkalischer Rk. in 9.7 T. k. W. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 320; *J. B.* **1868**, 163).

			RAMMELSBERG.		IHRE.
4K	146.5	20.75	21.18	22.32	21.79
2J	253.7	35.92	34.45	35.04	35.52
9O	144	20.39			19.97
$9H_2O$	162	22.94	21.53	22.70	22.34
$K_4J_2O_9,9H_2O$	706.2	100.00			99.62

c) *Zweidrittel-Perjodat, Saures Dimesohyperjodsaures.* $3K_2O,2J_2O_7,H_2O = K_3HJ_2O_9$. — Man säuert die Waschwässer und Mutterlaugen von der Darstellung von d) mit sehr wenig HNO_3 an. Weißer, kristallinischer Nd. viel schwerer l. als d). KIMMINS (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 357).

		KIMMINS.
K	22.61	22.67
J	49.2	48.23

d) *Normales Perjodat, Metahyperjodsaures.* $K_2O,J_2O_7 = KJO_4$. — Beim Einleiten von Cl in ein Gemenge von KJO_3 mit KOH, vgl. Darst. v. Ueberjodsäure, wird (auch bei viel überschüssigem Kaliumhydroxyd, IHRE) stets dieses Salz erhalten. — Kleine glatte und glänzende Kristalle, rhombisch, isomorph mit $KClO_4$. Kombinationen des Prisma ∞P mit dem basischen Pinakoide 0P und dem Makrodoma $P\bar{\infty}$, welche letzten beiden Formen vorherrschen. $\infty P : \infty P = {}^*163^\circ 44'$; $P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$ (oben) $= {}^*100^\circ 44'$; $\infty P : P\bar{\infty} = 120^\circ 7'$. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 370). Optisches Verhalten siehe bei P. GROTH (*Pogg.* **133**, 224). — Reagiert sauer. Verändert sich nicht bei 200°, geht bei 300° unter Verlust von 7.16 % O (Rechn. 6.96) völlig in Jodat über, RAMMELSBERG (*Pogg.* **137**, 308; *J. B.* **1869**, 222); beim Glühen hinterbleibt KJ. Dekrepitiert bei 389°, schmilzt bei 582°. CARNELLEY u. WILLIAMS. — Wird durch Cl weder in der Kälte, noch beim Erwärmen zersetzt; auch J wirkt auf die kochende Lsg. nicht ein, aber oxydiert sich bei 160° zu HJO_3, während das Kaliumperjodat in KJO_3 übergeht. — KJ zersetzt bei schwachem Erwärmen unter Feuererscheinung. Mischt man die k. wss. Lsgg. beider Salze, so wird J abgeschieden, bei Ueberschuß an Perjodat wird alles KJ sogleich, bei Ueberschuß an KJ und mehrtägigem Stehen wird alles Perjodat in Jodat verwandelt. Beim Erwärmen löst sich das J zu einer farblosen Flüssigkeit, wie auch kochende Lsgg. sich ohne Abscheidung von J nach: $3KJO_4 + KJ = 4KJO_3$ zersetzen. J. PHILIPP (*Pogg.* **137**, 319; *J. B.* **1869**, 224). — Löst sich in 290 T. k. W. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 320; *J. B.* **1868**, 163).

			MAGNUS u. AMMERMÜLLER.	LANGLOIS.	LAUTSCH.	RAMMELSBERG.	IHRE.
K	39.1	17.02	72.95	71.95	71.97	55.6	16.85
J	126.8	55.15					55.01
4O	64	27.83	27.13	28.05	28.03		27.68
KJO_4	229.9	100.00	100.08	100.00	100.00		99 54

MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* **28**, 521), LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 257 *J. B.* **1852**, 345), LAUTSCH (*J. prakt. Chem.* **100**, 72; *J. B.* **1867**, 162).

Kalium, Halogene und Schwefel (Selen).

A. *Trikaliumdifluorsulfat.* $K_3HS_2O_7Fl_2,H_2O$. — Durch Verdunsten einer Lsg. von K_2SO_4 oder $KHSO_4$ in 40 %iger HFl. Auch aus einer Lsg. von

K_2SO_4 in HFl auf Zusatz von KFl. Farblose, durchsichtige, bis 2 cm lange Prismen, meist schwalbenschwanzartige Zwillinge oder flach aufeinander liegende, geschichtete Aggregate. Monoklin sphen. a : b : c = 1.013 : 1 : 0.8218. Beobachtet (100), (110), (130), (001), (101), etc. (100) : (001) = *71°21'; (100) : (110) = 45 53'; (100) : (130) = *72°17'; (100) : (101) = *62°35'; (001) : (130) = 76°51'; Dispersion stark, Doppelbrechung ziemlich schwach. — In trockenem Zustande ziemlich beständig, verliert im Exsikkator kein W., greift Glas an. Verliert an der Luft seinen Glanz, schmilzt beim Erhitzen, verliert W., HFl und schließlich H_2SO_4, während K_2SO_4 hinterbleibt. Läßt sich aus HFl, nicht aber aus H_2O umkristallisieren. In letzterem Falle bildet sich HFl. Entwickelt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 Fluorwasserstoff. Weinland u. Alfa (*Z. anorg. Chem.* **21**, 50).

		Weinland u. Alfa.
S	19.29	18.4
K	33.49	33.5
Fl	10.84	10.68
H_2O	7.71	8.0
O	29.67	29.75
$K_3HS_2O_7,H_2O$	100.00	100.33

B. *Kaliumdifluordithionat.* $K_2S_2O_6Fl_2.3H_2O$. — Scheidet sich aus einer w., aber nicht sd. gesättigten Lsg. von $K_2S_2O_6$ in 40 bis 60 %iger HFl beim Erkalten aus. Sehr unbeständig; zerfällt an der Luft rasch unter Hinterlassung von $K_2S_2O_6$, verliert beim Erhitzen W. und HFl, dann SO_2 und hinterläßt K_2SO_4. In W. ll. unter Abspaltung von HFl. Die Kristalle sind nicht meßbar; ähnlich den Titanitzwillingen, aber vielleicht triklin. Tafelig, spießig, oder Zwillinge ohne deutliche Endflächen. Weinland u. Alfa (*Z. anorg. Chem.* **21**, 64).

		Weinland u. Alfa.
S	20.39	20.35
K	24.88	24.85
Fl	12.11	12.11
H_2O	17.18	17.0
O	25.44	25.6
$K_2S_2O_6Fl_2,3H_2O$	100.00	99.91

C. *Trikaliumdifluordiselenat.* $K_3HSe_2O_7Fl_2,H_2O$. — Man engt eine Lsg. von K_2SeO_4 in überschüssiger 40 %iger HFl ein, läßt dann über Aetzkalk stehen und impft mit den sich im Laufe von Wochen bildenden Kriställchen eine neue Lsg. Die richtigen Konzentrationsverhältnisse sind schwer zu treffen. Die Kristalle gleichen denen des Trikaliumdifluorsulfats (A), verwittern rasch an der Luft unter Abgabe von W. und HFl, die sie auch beim Erhitzen verlieren; im Rückstand bleibt Selenat. Sie greifen Glas an; W. zersetzt sie. Beobachtet: (100) : (001) = 71°; (100) : (110) = 45.5°; (100) : (130) = 73°; (100) : (101) = 59°. Weinland u. Alfa (*Z. anorg. Chem.* **21**, 55).

			Weinland u. Alfa. 1.	2.
Se	35.58		35.7	35.4
K	26.41		26.2	26.5
Fl	8.54		8.57	8.47
H_2O	6.08		*6.2	—
O	23.39	(a. d. Diff.)	23.33	—
$K_3HSe_2O_7Fl_2,H_2O$	100.00		100.00	

D. *Chlorkalium mit Schwefelsäureanhydrid.* — Gepulvertes KCl absorbiert in einem mit Eis umgebenen Gefäße den Dampf von SO_3 ohne jede Gasentwicklung und bildet eine durchscheinende harte M., die bei Wasserzusatz heftig HCl, beim Erhitzen für sich unter Schmelzen gleiche Vol. Cl und SO_2 entwickelt und fast chlorfreies Kalium pyro-(?)sulfat zurückläßt. H. Rose (*Pogg.* **28**, 120). Die durch Absorption des SO_3 entstehende anfangs breiartige, dann körnig kristallinische Masse ist annähernd KCl, 8 SO_3. C. Schultz (*Re*[illegible] 113). Das entstehende Prod. ist nach Williamson (*J. Chem. Soc.* **10**, 97; [illegible]) und Schiff (*Ann.* **126**, 167; *J. B.* **1863**, 119) chlorsulfonsaures Salz. Nach

legt es sich beim Zusammenschmelzen mit Kaliumbisulfat nach: $KSO_3.Cl + KHSO_4 = HCl + K_2S_2O_7$.

E. *Chlorkalium-Selenige Säure.* $KCl,2SeO_2,2H_2O$. — Kristallisiert aus wss., besser aus schwach salzsaurer Lsg. von KCl und seleniger Säure, rein nur bei großem Ueberschuß der letzteren. Große, farblose Kristalle, monosymmetrisch, nach einer Fläche der Orthozone taflig ausgebildete Kombinationen einer prismatischen mit drei Formen der Hemidomenzone, meist etwas nach der Symmetrieachse gestreckt. Schmilzt beim Erwärmen, verliert zuerst Kristallwasser, dann selenige Säure, während KCl zurückbleibt. Wird durch organische Substanzen rötlich gefärbt. Die wss. Lsg. verbraucht zur Neutralisation 2 Mol. KOH, sie enthält dann KCl und $KHSeO_3$. $AgNO_3$ fällt ein Gemenge von AgCl und Silberselenit, Bleiacetat fällt $PbSeO_3$, $Ba(NO_3)_2$ fällt erst nach Zusatz von NH_3 Baryumselenit, dagegen läßt sich durch Silberoxyd das Chloratom der Verbindung gegen Hydroxyl vertauschen, sodaß Kaliumtetraselenit, $KHSeO_3,H_2SeO_3$, entsteht. Letztere Rk. würde sich am besten erklären, wenn die Verbindung als das *Kaliumsalz des Pyroselenigsäuremonochlorids*, KO.SeO.O.SeOCl, aufgefaßt wird. MUHTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, 1893) 1012).

		MUTHMANN u. SCHÄFER.		
K	11.73	11.93		
Cl	10.68	10.81		
$2SeO_2$	66.77	66.69	66.96	65.56
$2H_2O$	10.82	10.69		
$KCl,2SeO_2,2H_2O$	100.00	100.12		

F. *Bromkalium-Selenige Säure.* $KBr,2SeO_2,2H_2O$. — Scheidet sich bei längerem Stehen der Mutterlauge von G. im Vakuum über H_2SO_4 ab. Gleicht vollständig der analogen Chlorverbindung (s. E.), ist jedoch leichter l. MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1013).

		MUTHMANN u. SCHÄFER.
K	10.34	10.26
Br	21.23	21.63
$2SeO_2$	58.88	58.45
$2H_2O$	9.54	9.66 (Diff.)
$2SeO_2,KBr,2H_2O$	99.99	100.00

G. *Kaliumselenbromid.* K_2SeBr_6. — Man löst selenige Säure in HBr auf, fügt eine konz. Lsg. von KBr hinzu, dampft ein und kühlt ab. Prachtvoll dunkel orangerot gefärbtes Pulver, unter dem Mikroskop aus regulären Oktaedern bestehend. In W. zu einer völlig farblosen Flüssigkeit löslich, unzersetzt nur aus konz. HBr umkristallisierbar. MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, (1893) 1009).

		MUTHMANN u. SCHÄFER.
2K	12.24	12.04
Se	12.40	12.54
6Br	75.35	74.83
K_2SeBr_6	99.99	99.41

H. *Jodkalium-Schwefeldioxyd.* a) KJ,SO_2. — Beim Einleiten von SO_2 in Kaliumjodidlösung erhält man eine gelbe bis orangefarbene Lsg., welche an Ae., Benzol usw. kein J abgibt. Festes KJ absorbiert gleichfalls SO_2 und verliert es beim Erhitzen wieder. — Man kondensiert SO_2 auf wohlgetrocknetem KJ bei —20° und läßt die Temperatur auf 0° ansteigen.

Tension bei	0°	10°	20°	30°
mm	60	93	146	238

PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1188).

	PÉCHARD.
SO_2	28.1

b) $KJ,4SO_2$. — Man bringt in ein, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr 14 g KJ, zieht dann das Rohr in der Mitte zu einer dicken Kapillare aus und läßt zu dem KJ durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen 36 g fl. SO_2 zufließen. Das Rohr wird dann auch am anderen Ende zugeschmolzen, in eine Kältemischung von —22° getaucht und die Abscheidung der Kristalle abgewartet. Dann wird der Teil des Rohres, welcher die Kristalle enthält, aus der Kältemischung herausgenommen, sodaß durch den nun entstehenden Verdampfungsdruck das SO_2 durch die Kapillare in den kristallfreien Teil des Rohres gedrückt wird, und schließlich die Kapillare in der Mitte zugeschmolzen. — Rote, wohl ausgebildete, kochsalzähnliche Würfel, schmelzen bei +0.26° und erstarren beim Abkühlen zu einer kristallinischen M. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich ein schmutziggrüner Nd. aus und bilden sich Polyjodide. Bei 8° geraten die Kristalle im offenen Gefäß in lebhaftes Kochen, wobei SO_2 entweicht und KJ hinterbleibt, welches Spuren von SO_2 und etwas S einschließt. — D. der Schmelze sehr hoch; leitet die Elektrizität. Die spez. Leitfähigkeit ist bei 0° $K = 0.0494$ rezipr. Ohm; sie geht beim Erstarren allmählich auf 0 zurück. Zum Beweis, daß wirklich eine Verb. vorliegt, wurde die Schmelz- und Löslichkeitskurve ermittelt. Diese, sowie andere physikalische Konstanten sprechen für die Existenz einer Verbindung mit 4 SO_2 und gegen diejenige einer Verbindung mit 1 SO_2. WALDEN u. CENTNERSZWER (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 432).

		WALDEN u. CENTNERSZWER.
KJ	39.33	39.11
$4SO_2$	60.67	60.89
$KJ,4SO_2$	100.00	100.00

c) $KJ,14SO_2$. — Die Existenz war zuerst durch Gefrierpunktsbestimmungen von Lsgg. von KJ in SO_2 nachgewiesen worden. Entsteht analog dem vorigen beim Abkühlen auf —60°. Gelbe Kristalle. Schmp. oberhalb —23.4°. Bei der Darstellung wurden auch rote Kristalle beobachtet, deren Natur nicht aufgeklärt wurde. WALDEN u. CENTNERSZWER (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 451).

		WALDEN u. CENTNERSZWER.
KJ	15.63	15.09
$14SO_2$	84.37	84.91
$KJ.14SO_2$	100.00	100.00

J. *Jodschwefelsaures Kalium.* $K_2SO_3J_2$. — Wird dem jodschwefels. Ammonium (s. d.) entsprechend, oder durch Einw. von J oder Jodstärke auf Kaliumsulfit erhalten. Sechsseitige Säulen, isomorph mit K_2SO_4, an der Luft und am Lichte leicht zersetzbar. Löst sich in 7.14 T. W. von 15°. S. ZINNO (*N. Repert.* **20**, 449; *C.-B.* **1871**, 579). S. indes jodschwefels. Natrium.

K. *Kaliumjodatsulfat.* — Erhitzt man neutrales KJO_3 mit viel überschüssiger verd. H_2SO_4 und läßt die Lsg. bei 25° verdunsten, so kristallisiert anfangs KHJ_2O_6, dann Kaliumjodatsulfat. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **43**, 117; *Pogg.* **18**, 97). SERULLAS erhielt so durchsichtige Kristalle a), deren Lsg. in W. bei freiwilligem Verdunsten KHJ_2O_6 anschießen läßt, während $KHSO_4$ in der Mutterlauge bleibt. — Hiervon verschiedene Kristalle erhielt MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, 410; *Berzel. J. B.* **24**, 174), deren Gehalt an W. 2.39% betrug und deren Gehalt an K_2O 12.43%, zu keiner der übrigen, auch nicht zu MILLON's eigener Formel, K_2O,SO_3,H_2O,J_2O_5 paßt. Sie waren wohl KJO_3 (Rechn. 12.09 K_2O, 2.31 H_2O). KRAUT. — RAMMELSBERG's (*Pogg.* **97**, 96; *J. B.* **1856**, 299) Kristalle b) verloren bei 130° 0.8% hygroskopisches W. und wurden rötlich; da sie genau die Form des $KHSO_4$ zeigen, so vermutet MARIGNAC, daß RAMMELSBERG dieses Salz gemessen, ein Gemenge desselben mit dem Doppelsalz analysiert habe. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **9**, 47; *J. B.* **1856**, 299) erhielt bei sehr wechselnden Verhältnissen der Bestandteile stets nur die Kristalle c). Sie sind [illegible] vom prismatischem Habitus durch Ausdehnung nach der Hauptachse. In der Zone [illegible] liegen das Orthopinakoid ∞P∞, die Orthoprismen ∞P2, ∞P3 und das Prisma [illegible] Zone der Orthodiagonale das basische Pinakoid 0P, das Hemiorthodoma —P[illegible] pinakoid ∞P∞, die Hemiorthodomen 3P∞, P∞ (letzteres sehr ausgedehn[illegible] [illegible] Klinodiagonalen 0P und die beiden Klinodomen ½P∞, P∞; in der [illegible]

klinodiagonalen Polkante außer —P∞ die beiden Hemipyramiden —P2 und —P. — ∞P : ∞P (Ende der Klinodiagonale) = *54°53′; ∞P2 : ∞P2 (Ende der Klinodiagonale) = 92°10′; ∞P∞ : ∞P3 = 147°19′; 0P : —P∞ = 152°32′; 0P : ∞P∞ = 93°14′; —P∞ : ∞P∞ = *120°42′; ∞P∞ : 3P∞ = 147°15′; ∞P∞ : P∞ = 115°50′; 0P : —P = 131°32′; 0P : ∞P = 91°29′; 0P : —P2 = 144°10′; 0P : ∞P2 = 92°20′; 0P : ½P∞̀ = 152°42′; 0P : P∞̀ = 134°5′; —P∞ : —P2 = 156°1′; —P∞ : —P = 138°21′; ∞P : —P∞ = *103°37′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis zu 17′ ab. Marignac.

Ist nach Blomstrand (*Z. anorg. Chem.* 1. (1891) 10) KO.JO(—SO_2.OK)(—OH), nach Friedheim (ebendort 2, (1892) 383) $\frac{KO}{HO}$SO<(O)(O)>J$\frac{OK}{O}$

	a.		Serullas.
$2K_2O$	188.6	18.56	18.48
$2J_2O_5$	667.4	65.67	62.53
$2SO_3$	160.2	15.77	
$K_2O,2J_2O_5,K_2O,2SO_3$	508.1	100.00	

	b.		Rammelsberg.
$5K_2O$	471.4	26.49	26.93
$2J_2O_5$	667.4	37.51	37.83
$8SO_3$	640.6	36.00	35.18
$K_2O,2J_2O_5,4(K_2O,2SO_3)$	1779.4	100.00	99.94

	c.		Marignac.	Blomstrand.
$2K_2O$	188.6	26.92	26.70	26.88
J_2O_5	333.7	47.65	47.55	34.23
$2SO_3$	160.2	22.86	23.63	22.82
H_2O	18	2.57	2.85	2.62
$KJO_3,KHSO_4$	700.5	100.00	100.73	99.95

Kalium und Phosphor.

A. *Phosphorkalium.* — 1. Kalium vereinigt sich mit P bei geringer Erhitzung (auch bei Druck, H. Davy) in Stickstoff unter Erglühen. Gay-Lussac u. Thénard. Unter Steinöl erfolgt die Verbindung unter Aufkochen des Oels. Magnus (*Pogg.* 17, 527). Ueberschüssiger P kann durch CS_2 entfernt werden. Vigier (*Bull. soc. chim.* 1861, 7). — 2. Erhitztes K entzieht dem Phosphorwasserstoff den P. Gay-Lussac u. Thénard. — 4. Kalium bildet beim Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure eine rote M., welche mit W. schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt: Gay-Lussac u. Thénard. Wohl ein Gemenge von Phosphid und Phosphat. — Zur Reindarstellung erhitzt H. Rose (*Pogg.* 12, 547) K mit P im Wasserstoffstrome bis zum Auftreten einer Feuererscheinung und zum Verdampfen des überschüssigen P. — Dunkel schokoladebraun, ohne Metallglanz, Gay-Lussac u. Thénard; kupferrot, metallglänzend, kristallinisch, bei jedesmaligem Kristallisieren nach dem Schmelzen Blasen werfend. H. Rose. — Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit lebhafter Lichtentwicklung zu Kaliumphosphat. H. Davy. W. zersetzt unter B. von bald leicht, bald schwerentzündlichem Phosphorwasserstoff, dessen Volum mehr beträgt, als das Volum des H, welches das in der Verbindung enthaltene K entwickeln würde. Außerdem erzeugt W. Kaliumhypophosphit, frei von Phosphat und scheidet ein gelbes Pulver ab, welches sich beim Erhitzen zu P vereinigt, H. Rose, und nach Magnus Wasserstoffphosphor (s. d.) ist.

α) KP_5. — Man läßt auf roten P und ein Stück K, welche sich in Kältemischung befinden gasförmiges NH_3 einwirken, welches zuerst [illegible]t. [illegible] sich mit der Zeit grünlich, später dunkel-[illegible] H., was auf die B. von Kalium-[illegible]verschlossene Gefäß einige

Tage lang in Eis hat stehen lassen, filtriert man den unangegriffenen P über Glaswolle ab, läßt das überschüssige NH_3 bei 0° verdunsten und erhitzt den zurückbleibenden Rückstand von $KP_5.3NH_3$ auf 180°. Ist stets durch Kaliumamid verunreinigt, zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Phosphorwasserstoff. — Bei Anwendung überschüssigen Kaliums entstehen andere Verb. HUGOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 206).

β) K_3P. — Beim Erwärmen von PH_2K. JOANNIS (*Compt. rend.* **119**, (1894) 559).

B. *Kaliumhydrophosphid, „Phosphidure de potassium“.* KPH_2. — Man läßt Phosphorwasserstoff zu einer Lsg. von K in flüssigem NH_3 treten; der Phosphorwasserstoff verschwindet allmählich unter Wasserstoffentwicklung, während sich eine Flüssigkeit bildet, welche sich mit dem NH_3 nicht mischt. Die Rk. ist fortzusetzen, bis die in der Lsg. schwimmenden Tröpfchen von Ammoniakkalium verschwunden sind. Die so erhaltene, wie Schwefelkohlenstoff lichtbrechende Flüssigkeit setzt beim Entweichenlassen des NH_3 das Kaliumhydrophosphid in feinen, weißen Nädelchen ab. — Zersetzt sich beim Erwärmen nach: $3PH_2K = 2PH_3 + PK_3$. Reagiert mit N_2O unter Entw. eines dem N_2O gleichen Vol. N. W. zersetzt unter Entwicklung von PH_3. JOANNIS (*Compt. rend.* **119**, (1894) 557).

			JOANNIS
K	54.16	53.29	54.27
P	43.06	43.00	44.54
2H	2.78	2.80	2.89
PH_2K	100.00	99.09	101.70

C. *Phosphoroxyd-Kalium.* — $P_4H.OK$? — Phosphoroxyd (vgl. Bd I, Abt. 2) färbt sich mit KOH übergossen, durch Aufnahme desselben schwarz, zersetzt sich aber bald in Phosphorwasserstoffgas und Kaliumphosphat. — In abs. A., der wenig KOH enthält, löst sich wenig hinzugefügtes Phosphoroxyd mit lebhaft roter Farbe, durch verd. H_2SO_4 als Phosphorhydroxyd fällbar. Fügt man mehr Phosphoroxyd zu der roten Lsg., so färbt es sich braun, ohne sich zu lösen; noch mehr Oxyd fällt alles zuvor gelöste. Die braune Verb. zersetzt sich beim Waschen, selbst mit abs. A., unter Entfärbung in Kaliumphosphat und Phosphoroxyd. LE VERRIER (*Ann. Chim. Phys.* **65**, 266). GAUTIER (*Compt. rend.* **76**, 49), welcher die Existenz von LE VERRIER's Phosphoroxyd bestätigt, demselben aber die Formel P_4HO erteilt. findet es in 2%iger kalter NaOH ohne Rückstand l., wobei ein Gemenge von Phosphorwasserstoff und H, eine Lsg. von Natriumphosphat und -hypophosphit und (vorübergehend?) ein brauner unl Rückstand gebildet wird, welcher an feuchter Luft wieder den ursprünglichen Körper bildet. — Der „feste Phosphorwasserstoff“ von RÜDORFF (*J. B.* **1866**, 14), löst sich in alkoholischer Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung zu einer roten Lsg.; da dieser „Phosphorwasserstoff“ in Wahrheit hydroxyliert ist, so enthält die Lsg. das Kaliumsalz dieses Oxyphosphorwasserstoffes. FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 341) erteilt ihm die Formel $P_4H.OK$.

D. *Unterphosphorigsaures Kalium.* KH_2PO_2. — 1. Man zersetzt das Ca-Salz durch K_2CO_3 (H. ROSE), das Ba-Salz durch K_2SO_4, WURTZ, verdunstet in beiden Fällen das Filtrat zur Trocknis, extrahiert mit A. und verdunstet im Vakuum. — 2. Man kocht KOH mit P, läßt die Lsg. an CO_2-haltiger Luft verdunsten und zieht mit A. aus. — 3. Man kocht alkohol. KOH mit P, gießt die Lsg. vom Ueberschuß desselben ab, versetzt sie mit mehr A., besonders, falls sich viel Salz ausgeschieden hat, um es wieder zu lösen, stellt sie mit gepulvertem $KHCO_3$ hin, um das übrige KOH in Karbonat zu verwandeln, dekantiert und destilliert den A. ab. H. ROSE (*Pogg.* **12**, 84; **32**, 467). Auf ähnliche Weise erhielten früher GROTTHUSS (*Ann. Chim.* **64**, 20) und SEMENTINI (*Schw.* **17**, 384) dieses Salz, welches letzterer für Phosphorkali hielt. — Hexagonale Tafeln, welche bei 100° nicht an Gewicht verlieren. WURTZ. Entwickelt, bei Luftabschluß geglüht, leichtentzündlichen Phosphorwasserstoff und hinterläßt Kaliumpyrophosphat. H. ROSE. ²/₅ des H entweichen frei, ³/₅ an P [illegible] Rückstand ist ein Gemenge von Pyrophosphat und Metaphosphat. RA[illegible]
Verbrennt an der Luft erhitzt mit gelber Flamme.
[illegible]mpfen mit HNO_3 heftig. SEMENTINI. Beim Kochen [illegible]

Entw. von H zunächst Kaliumphosphit, dann bei größerer Konz. Kaliumphosphat gebildet. H. ROSE (*Pogg.* **12**, 297; 58. 310). An der Luft noch schneller zerfließend als $CaCl_2$. DULONG; ll. in schwachem, weniger in absol. A. und nicht in Ae. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, 192; *Ann.* **58**, 51).

	Kristalle.		WURTZ.
K	39.1	37.56	37.65
P	31	29.78	
2H	2	1.92	1.93
2O	32	30.74	
KH_2PO_2	104.1	100.00	

E. *Phosphorigsaures Kalium.* a) K_2HPO_3. — Mit KOH neutralisierte H_3PO_3 liefert im Vakuum einen dicken Sirup, in dem sich kleine Kristalle befinden. H. ROSE (*Pogg.* **9**, 28). Nicht kristallisierbar, an der Luft zerfließend, in A. unlöslich. DULONG. Das bei 280° getrocknete Salz ist K_2HPO_3. WURTZ (*Ann.* **58**, 69). —

b) KH_2PO_3. — Man neutralisiert eine Lsg. von phosphoriger Säure unter Zugabe von Methylorange mit KOH oder K_2CO_3 und dampft bei 100° ein, bis dieselbe beim Erkalten kristallisiert. Hält im Vakuum immer etwas W. zurück, welches es bei 100° abgibt. 1 g Wasser löst bei 10° ca. 1.72 T. des Salzes. AMAT (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1353). Monokline Prismen, DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, 206).

		AMAT.
P	25.8	25.5
K_2O	39.2	39.7; 40.1; 42.2

c) $K_2HPO_3,2H_3PO_3$. — Die zur Hälfte, besser zu $^1/_3$ mit Kaliumkarbonat neutralisierte phosphorige Säure liefert beim Verdunsten im Vakuum eine Kristallkruste und sehr saure, unregelmäßige Blätter, welche bei 200° mit unbedeutendem Verlust schmelzen und bei 250° unter Entw. von Phosphorwasserstoff sich zersetzen. WURTZ (*Ann.* **58**, 63).

			WURTZ.
2K	78	24.22	24.33 24.00
7H	7	2.18	2.21
3P	93	28.88	
9O	144	44.72	
$K_2HPO_3,2H_3PO_3$	322	100.00	

F. *Unterphosphorsaures Kalium.* (Nomenklatur nach SALZER.) a) Neutrales. $K_4P_2O_6,8H_2O$. — Dikaliumsubphosphat zerlegt K_2CO_3 nur bis zur Bildung von b. — Man löst 1 Mol. Dikaliumsubphosphat mit 2 Mol. KOH in W., dampft zur Sirupkonsistenz ein und verdunstet weiter im Exsikkator. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 14). — Kann durch Digestion des Baryumsalzes mit K_2SO_4 nicht gewonnen werden, da die Reaktion in beiden Richtungen verläuft. BANSA (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 135). — In etwas weniger als dem vierten Teil W. löslich, unl. in A., wird aber durch letzteren aus der wss. Lsg. nicht ausgefällt. Die Lsg. reagiert stark alkal., zieht aber kein CO_2 an. Das Salz schmilzt bei ca. 40° in seinem Kristallwasser, verliert bei 60° 6 Mol., bei 150 den Rest des W., ohne sich dabei zu zersetzen. Geht bei höherer Temperatur in Kaliumpyrophosphat über, ein geringer Teil erleidet tiefergehende Zersetzung. SALZER. — Rhombische meist sehr unvollkommen ausgebildete trübe Kristalle, gewöhnlich tafelförmig nach der Basis oder pyramidal, in letzterem Falle von tetragonalem Habitus. a : b : c = 0.9458 : 1 : 1.0124. Beobachtete Flächen: {111}, {001}, {100}. Gemessen: $(111):(\bar{1}11)$ = *73°54′; $(111):(11\bar{1})$ = *68°20′; $(111):(1\bar{1}1)$ = 69°10′; (001) : (111) = 55°50′; (111) : (100) = 53°0′. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 113).

		Kristalle.	SALZER.
$2K_2O$	188	41.05	—
P_2O_4	126	27.51	27.49
$8H_2O$	144	31.44	31.77
$K_4P_2O_6,8H_2O$	358	100.00	

		Entwässert.	SALZER.
$2K_2O$	188	59.87	—
P_2O_4	126	40.13	40.28
$K_4P_2O_6$	314	100.00	

b) *Trikaliumsubphosphat.* $K_3HP_2O_6,3H_2O$. — Am besten durch Auflösen von einem Mol. Dikaliumsubphosphat und 1 Mol. KOH, ähnlich wie das neutrale Salz. Verhält sich gegen A. ähnlich wie dieses, ist mit stark alkal. Rk. in der Hälfte seines Gewichts W. löslich. Verliert bei 100° ohne zu schmelzen sein Kristallwasser und verbrennt bei höherer Temperatur mit ruhiger Flamme, wahrscheinlich zu einem Gemisch von Pyrophosphat und Metaphosphat mit Phosphoroxyd. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 16).

	Wasserhaltig		SALZER.
$(K_3H)O_2$	150	45.46	—
P_2O_4	126	38.18	38.40
$3H_2O$	54	16.36	16.43
$K_3HP_2O_6,3H_2O$	330	100.00	

	Entwässert		SALZER.
$(K_3H)O_2$	150	54.35	—
P_2O_4	126	45.65	45.64
$K_3HP_2O_6$	276	100.00	

Monosymmetrisch. Meist tafelförmig. a : b : c = 0.4224 : 1 : 0.9902. β = 89°35′. Beobachtete Flächen: (001), (010), $(11\bar{1})$, (111), $(11\bar{2})$, (112), (021), (011). Gemessen: $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$ = *42°34′, $(111):(1\bar{1}1)$ = *42°22′; $(11\bar{1}):(111)$ = 42°50′; (111) : (001) = *68°13′; (111) : (010) = 68°46′; $(11\bar{1})$: (010) = 68°43′; $(11\bar{1}):(00\bar{1})$ = 69°0′; $(11\bar{2}):(1\bar{1}\bar{2})$ = 35°26′; $(11\bar{2}):(00\bar{1})$ = 52°2′; $(11\bar{2})$: (010) = 72°12′; $(11\bar{2}):(11\bar{1})$ = 16°50′; (112) : (001) = 52°12′; (110) : (001) = 89°30′; (110) : (010) = 67°0′; (110) : (111) = 21°15′; (001) : (021) = 63°12′; (010) : (021) = 26°30′; (011) : (001) = 44°30′; (011) : (010) = 45°8′; $(11\bar{2})$: (111) = 59°43′. Berechnet: $(112):(1\bar{1}\bar{2})$ = 35°32′; $(110):(1\bar{1}0)$ = 45°48′; $(021):(0\bar{2}1)$ = 53°36′; $(011):(0\bar{1}1)$ = 89°26′. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 114.

c) *Dikaliumsubphosphat.* $K_2H_2P_2O_6$ mit 2 oder 3 H_2O. — 10 T. $BaH_2P_2O_6$ werden möglichst fein zerrieben mit einer Lsg. von 5.22 T. K_2SO_4 in 50 bis 60 T. W. in eine Flasche geschlämmt und unter öfterem Umschütteln so lange digeriert, bis die Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Beim Eindampfen der filtrierten Lsg. kristallisiert das Salz entweder in Prismen mit 3 Mol. W. oder in schief-rhombischen Tafeln mit 2 Mol. W. oder gleichzeitig in beiden Formen. Eine bestimmte Methode, nur eine Form zu erhalten, wurde nicht gefunden. Die Prismen verwittern sehr rasch, die Rhomben sind luftbeständig. Beide Salze sind in etwa 3 T. kalten oder 1 T. kochendem W. l. und werden durch A. als kristallinisches Pulver abgeschieden. Sie reagieren stark sauer, verlieren bei 100° alles Kristallwasser und verbrennen bei höherer Temperatur, indem der H unter Spratzen entweicht und Kaliummetaphosphat zurückbleibt. SALZER.

Formen des Salzes mit $2H_2O$: Monosymmetrisch. Dünntafelförmig. Beobachtete Flächen: (001), (110), (111), $(11\bar{1})$, (221), $(22\bar{1})$, (010), (011), (021). a : b : c = 0.7421 : 1 : 0.7949. β = 81°50′. Gemessen: $(110):(1\bar{1}0)$ = *72°36′; (110) : (001) = *83°26′; $(021):(02\bar{1})$ = *64°52′; (021) : (010) = 32°26′; (011) : (001) = 38°0′; $(221):(2\bar{2}1)$ = 64°36′; $(22\bar{1}):(2\bar{2}\bar{1})$ = 70°24′; (221) : (001) = 75°0′; $(22\bar{1}):(00\bar{1})$ = 63°47′; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$ = 60°47′; (111) : (001) = 49°7′; $(11\bar{1}):(00\bar{1})$ = 57°23′; (110) : (221) = 19°39′; $(110):(22\bar{1})$ = 21°19′; $(110):(11\bar{1})$ = 39°11′; (221) : (111) = 14°40′; $(221):(11\bar{1})$ = 58°50′; $(22\bar{1}):(11\bar{1})$ = 17°52′. Berechn. $(111):(1\bar{1}1)$ = 53°22′. HAUSHOFER (*Z. Krist.* **6**, (1882), 116). —

Formen des Salzes mit $3H_2O$: Rhombisch, kurzprismatisch oder tafelförmig. a : b : c = 0.9873 : 1 : 0.9190. Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (011) (013), (203), (110). Gemessen: (100) : (110) = *44°38′; (010) : (011) = *42°25′; (110) : [illegible] 45°18′; $(110):(1\bar{1}0)$ = 89°30′; $(110):(\bar{1}10)$ = 90°52′; (010) : (013) = [illegible] 33°34′; (001) : (013) = 16°50′. Berechn. (203) : (013) = 37°17′; [illegible] (203) : (110) = 53°41′; (203) : (011) = 55°51′; (110) : (013) = 78°8′. [illegible]

mit $3H_2O$			SALZER.
K_2O	94	32.19	—
H_2O	18	6.17	—
P_2O_4	126	43.15	43.25
$3H_2O$	54	18.49	18.95
$K_2H_2P_2O_6,3H_2O$	292	100.00	

mit $2H_2O$			SALZER.
K_2O	94	34.31	—
H_2O	18	6.57	—
P_2O_4	126	45.98	42.82
$2H_2O$	36	13.14	13.01
$K_2H_2P_2O_6,2H_2O$	274	100.00	

entwäss.			SALZER erhalten aus mit $3H_2O$:	SALZER aus mit $2H_2O$:
K_2O	94	39.49	—	—
H_2O	18	7.57	—	—
P_2O_4	126	52.94	53.37	52.66
$K_2H_2P_2O_6$	238	100.00		

d) *Trikaliumdisubphosphat.* $K_3H_5(P_2O_6)_2,2H_2O$. — Man löst 3 Mol. von c) und 1 Mol. Unterphosphorsäure und dampft zur Kristallisation ein. Entsteht auch, allerdings oft nicht ganz rein, wenn etwas mehr Säure angewandt wird. Aus W. unverändert umkristallisierbar; die besten Kristalle entstehen bei Gegenwart von etwas überschüssiger Säure. L. in $2^1/_2$ T. kaltem, $^4/_5$ T. kochendem W., unl. in A., der die wss. Lsg. unter Abscheidung von c fällt, während Säure in Lösung bleibt. Vollkommen luftbeständig; verliert bei 100° alles Kristallwasser und verhält sich bei höherem Erhitzen ähnlich wie c. SALZER.

Rhombisch. a : b : c = 0.6792 : 1 : 0.8508. Beobachtete Flächen: (110), (211), (010), (011), (001). Gemessen: (110) : (1$\bar{1}$0) = *68°22′; (0$\bar{1}\bar{1}$) : (0$\bar{1}$1) = *80°47′; (011) : (110) = 68°22′; (211) : ($\bar{2}$11) = 125°16′. FRESENIUS (*Z. Krist.* **3**, (1879), 611). Wurde von diesem als halbsaures Salz beschrieben. HAUSHOFER (*Z. Krist.* **6**, (1882), beobachtete noch die Fläche (201) und maß (201) : (001) = 68°0′.

			SALZER. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$(K_3H_5)O_4$	186	39.26	—	—	—	—	—	—	—	—
$2P_2O_4$	252	53.16	53.00	53.45	53.72	53.57	53.39	53.29	52.97	52.94
$2H_2O$	36	7.58	7.58	7.50	7.25	—	—	6.74	—	—
$K_3H_5(P_2O_6)_2,2H_2O$	474	100.00								

entwässert.			SALZER. 1.	2.	3.	6.	7.
$(K_3H_5)O_4$	186	42.47	—	—	—	—	—
$2P_2O_4$	252	57.53	57.37	57.78	57.65	57.44	57.49
$K_3H_5(P_2O_6)_2$	438	100.00					

1. und 2. waren Nebenprodukte von der Darstellung des Salzes e), bei 3., 4. und 7. war die Flüssigkeit nach der Formel $K_2H_4(PO_3)_3$, bei 5. nach der Formel $K_3H_5(PO_3)_4$ zusammengesetzt, 6. und 8. waren umkristallisiert.

e) *Monokaliumsubphosphat.* $KH_3P_2O_6$. — Man versetzt eine Lsg. von c) mit noch etwas S., verdampft auf dem Sandbade, bis zum beginnenden Stoßen und Bildung einer Salzhaut und läßt dann langsam erkalten, wobei keine plötzliche Kristallisation eintreten darf, da sich sonst andere Hypophosphate in großer Menge mit ausscheiden. Kann überhaupt niemals ganz frei von solchen (besonders von der Verbindung d) erhalten werden, doch lassen sich die bis zu 1 cm langen, scharf zugespitzten Kristalle durch Auslesen isolieren. Aus W. nicht umkristallisierbar. Reaktion stark sauer. Lsl. in $1^1/_2$ T. kaltem und $^1/_2$ T. kochendem W.; aus ersterer Lsg. kristallisiert beim Verdunsten fast nur d) aus letzterer $KH_3P_2O_6$. Beim Fällen mit A. geht ein Teil der S. in die Lsg. Wird selbst bei langem Erhitzen auf 100° nicht verändert, ist also kein übersaures Salz. Bei 120° schmilzt es und [illegible] mit der Zeit durch Oxydation eine Gewichtszunahme bis zu 6 %. [illegible]ckbleibende, zähflüssige, sehr hygroskopische und ll. Schmelze [illegible]ahrscheinlich aus $K_2H_2P_2O_7$ und H_3PO_3. Beim Erhitzen im [illegible]enen Roh[illegible]eht wahrscheinlich Pyrophosphat und Pyrophos-

phit. Verbrennt bei stärkerem Erhitzen an der Luft unter lebhaftem Spratzen und hinterläßt Metaphosphat. SALZER.

Monosymmetrisch, flach prismatisch, gipsähnlich. a : b : c = 0.9331 : 1 : 0.6612. β = 43°7'. Beobachtete Flächen: (100), (010), (011), (001). Gemessen: (110) : (1$\bar{1}$0) = *65°3'; (001) : (110) = *52°1'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *51°32'; (010) : (011) = 64°4'; (011) : (110) = 38 6'. Berechn. (011) : (001) = 25°46'. HAUSHOFER (*Z. Krist.* 6, (1882) 117).

			SALZER.
$(KH_1)O_2$	74	37	—
P_2O_4	126	63	62.91
$KH_3P_2O_6$	200	100	

G. *Orthophosphorsaures Kalium.* a) *Trikaliumphosphat.* K_3PO_4. — 1. 2 Mol. H_3PO_4 entwickeln beim Glühen mit überschüssigem K_2CO_3 3 Mol. CO_2 durch B. von K_3PO_4. Die Lsg. der Schmelze in W. liefert kleine in W. sll. Nadeln. GRAHAM (*Pogg.* 32, 47). — *Technische Darstellungsmethoden*: 1. Aus Thomasschlacken gewonnenes Eisenphosphat wird unter 5—6 Atm. Druck mit Kaliumsulfid umgesetzt. DREVERMANN (*Dingl.* 244, 228). — 2. Thomasschlacken oder Calciumphosphate werden mit K_2SO_4 und Kohle geschmolzen. IMPERATORI (*C.-B.* 1887, 48). — 3. Eine gleichmäßige, pulverförmige Masse von natürlichen unlöslichen Phosphaten, Kohlepulver und K_2SO_4 wird auf hohe Temperatur erhitzt und das entstehende Kaliumphosphat von den Sulfiden und Alkalisalzen durch A. getrennt. HÉLOUIS u. RYCHONNET *Französ. Pat.* 210804. — 4. Statt mit A. zu fällen kann man bei Methode 3 das beigemengte Kaliumsulfid durch Phosphorsäure gleichfalls in Phosphat überführen und die Lsg. eindampfen. HOLVERSCHEIT (*D. R.-P.* 82460). — Glüht man KH_2PO_4 heftig mit KOH, so entsteht eine weiße M., die in gelinder Glühhitze zu einem klaren Glase schmilzt, welches bei jedesmaligem Erkalten wieder undurchsichtig wird. Sie löst sich fast nur in h. W. und fällt beim Erkalten in Kristallkörnern nieder. Ll. in verd. H_3PO_4, HCl und HNO_3 zu einer klebrigen Flüssigkeit, woraus das Salz bei einiger Konzentration durch Alkalien körnig gefällt wird. DARRACQ (*Ann. Chim.* 40, 176). — Nach STAUDENMAIER (*Z. anorg Chem.* 5, (1894) 393), hat DARRACQ Monokaliummetaphosphat erhalten

Neutralisationswärme $2H_3PO_{4\,Lös.} + 3K_2O_{Lös.} \ldots + 36.9$ Kal. GRAHAM; BERTHELOT u. LOUGUININE (*Compt. rend.* 81, (1875) 1011).

Leitfähigkeit bei 17° ($n = \frac{1}{v}$):

n	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002.
μ	74.5	85.2	97.9	105.6	107.5	108.4.

BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28. (1893) 18). —

Wärmeausdehnungskoeffizient wäßriger Lösungen:

Temp.	106 g im Lit.	212 g im Lit.
0 5	209	326
5 10	243	340
10—15	279	356
15—20	310	377
20 - 25	344	394
25—30	365	409

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] 55, (1895) 120).

Die wss. Lsg. reagiert mit Schwefel nach $6K_3PO_4 + 3H_2O + S^{n+2} = K_4S_n + K_2S_2O_3 + 6K_2HPO_4$. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* 96. (1883) 1051). —

	a.		SAUSSURE.
$3K_2O$	282.8	66.57	65
P_2O_5	142	33.43	35
K_3PO_4	424.8	100.00	100

b) *Dikaliumphosphat.* K_2HPO_4. — Wird nicht kristallisiert erhalten. GRAHAM. — Aus Lösungen, welche berechnete Mengen KOH oder K_2CO_3 und H_3PO_4 enthalten, kristallisieren stets saurere Phosphate. STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 383). — Wird im großen aus K_2S und H_3PO_4 gewonnen. CLEMM (*C.-B.*

1879, 608). Neutralisationswärme: $H_3PO_{4\,Lös.}$ + $K_2O_{Lös.}$ . . . . + 26 Kal. GRAHAM; BERTHELOT u. LONGUININE.

Leitfähigkeit für solche Lösungen bei 17°: ($n = \frac{1}{v}$).

n	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.000.
μ	69.6	74.8	80.0	83.7	87.4	91.0	93.2	102.0.

BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 16).

Wärmeausdehnungskoeffizient der Lösung:

Temp.	87 g im Lit.	174 g im Lit.	348 g im Lit.
0—5	153	250	338
5—10	196	277	349
10—15	236	303	363
15—20	272	331	379
20—25	311	356	390
25—30	344	376	405
30—35	374	396	418
35—40	404	416	432 FORCH.

c) *Monokaliumphosphat.* KH_2PO_4. — 1. Man fügt zu K_2CO_3 wäßrige H_3PO_4, bis die Lsg. Lackmuspapier rötet, dieses aber beim Trocknen wieder blau wird. — Neutralisiert man eine Lsg. von H_3PO_4 genau mit KOH und dampft ab, so kristallisiert dieses Salz aus einer alkal. Mutterlauge. MITSCHERLICH. — 2. Man erhitzt unl. Kaliummetaphosphat zum Schmelzen, gibt etwas KCl, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 hinzu und läßt dann so rasch abkühlen, daß die M. nicht kristallinisch erstarrt. Dieses Gemisch von Meta- und Pyrophosphat ist in W. löslich und wird nach Zusatz der berechneten Menge H_3PO_4 durch gespannten Wasserdampf in Orthophosphat übergeführt. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 66976). — 3. Man behandelt Calciumphosphat mit $KHSO_4$ und wenigstens dem 15fachen seiner Menge an Wasser. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 84380) — 4. Man knetet drei Tage lang in der Kälte oder erhitzt unter Umrühren Tricalciumphosphat mit $KHSO_4$ und H_2SO_4 nach $Ca_3(PO_4)_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2KH_2PO_4$. JAY und DUPASQUIER (*Bull. soc. chim.* 13, 441).

Die Umsetzung von primärem Calciumphosphat mit K_2SO_4 ist mit großen Verlusten an Kaliumsalz verbunden, da hierbei ein unlösliches Calciumkaliumsulfat neben Gips niederfällt. Man setzt daher das Calciumphosphat zuerst mit Na_2SO_4 um, und behandelt dessen Lsg. in der K. mit K_2SO_4. VORSTER und GRÜNEBERG (*D. R.-P.* 84954).

Tetragonale Kristalle. Spez. Gew. 2.298—2.35, H. SCHIFF (*Ann.* 112, 88; *J. B.* 1859, 16), 2.403, BUIGNET (*J. B.* 1861, 15). 2.321, bei 4°, SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen* 1873). — Kombinationen des Protoprismas ∞P mit der Pyramide P. Zuweilen sind es nur Pyramiden. Aus Auflösungen mit freier Säure erscheinen die Kristalle mit gekrümmten Prismenflächen und auch rücksichtlich der Winkel der Flächen unregelmäßig ausgebildet. P = 86°24' (Mittelkante); 122°6' (Polkante). MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 49, 364; BROOKE (*Ann. of phil.* 23, 450). Optische Eigenschaften: SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 33, 391). TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Vidensk. Selsk. Skr.* [5] 9, 660). — Aus alkal. Lsg. sehr kurzprismatische Kombinationen; aus reinem W. lange, nach der Hauptachse ausgebildete Nadeln. STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 385).

Neutralisationswärme: $2H_3PO_{4\,Lsg.}$ + $K^2O_{Lsg.}$ . . . . + 14.4 Kal. GRAHAM; BERTHELOT u. LOUGUININE. —

Leitfähigkeit bei 14°:

v	27.2	136	544
μ	64.0	66.7	73.5

BOUTY (*Ann Chim. Phys.* [6] 14, 1884).

Bei 17°

v	10	20	50	100	200	500	1000	∞
μ	61.0	64.3	67.4	69.6	71.8	73.8	75.0	79.4

BERTHELOT (*Ann. Chi*[m. Phys.] [6] 28, (1893) 14)

Wärmeausdehnungskoeffizient wäßriger Lösungen:

Temp.	68 g im Lit.	136 g im Lit.
0—5	95	168
5—10	148	208
10—15	197	244
15—20	242	283
20—25	283	316
25—30	321	344
30—35	358	374
35—40	391	404

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] 55, (1895) 120.

Molekularrefraktion D fest 23.69, gelöst 29.47. GLADSTONE u. HIBBERT (*Chem. Soc.* 71, 822). Spez. Wärme bei 17—18°: 0.208. KOPP.

Die Kristalle bleiben bei 204° glänzend. GRAHAM. Sie schmelzen in der Hitze zu einem klaren, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von Kaliummonometaphosphat. — Schmeckt sehr sauer; rötet stark Lackmuspapier, jedoch so, daß die Rötung beim Trocknen verschwindet. Leicht in W., nicht in A. löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 74, 96). MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, 364). BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 450). Löst sich in wäßrigem 20 %igem Kaliumacetat. A. STROMEYER.

d) *Molekularverbindung von Monokaliumphosphat und Orthophosphorsäure; Fünffachsaures Kaliumorthophosphat.* $KH_5(PO_4)_2$. — (Nomenklatur nach STAUDENMAIER.) Die Lsg. gleicher Moleküle KH_2PO_4 und H_3PO_4 wird auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Beim Erkalten, ev. längerem Stehen, kristallisieren decimeterlange Nadeln, oft durch Vorherrschen eines Flächenpaares abgeplattet. Zersetzen sich mit A., indem sie milchweiß werden. Schmelzen bei 127°; die Schmelze erstarrt beim Erkalten nicht wieder, sondern bildet eine fadenziehende M. Bei mäßiger Glühhitze entweicht zunächst W., dann langsam freie Phosphorsäure, während Monokaliummetaphosphat hinterbleibt. STAUDENMAIER.

		STAUDENMAIER.
K_2O	20.09	19.96
$2P_2O_5$	60.68	60.34
$5H_2O$	19.23	19.94; 19.98
$2(KH_2PO_4,H_3PO_4)$	100.00	100.25

e) *Molekularverbindungen von Mono- und Dikaliumphosphat.* α) $K_7H_5(PO_4)_4$, $2H_2O$. — 50 g KH_2PO_4 werden mit 23 g reinem KOH und etwa 50 ccm W. unter Luftabschluß digeriert bis Lsg. eingetreten ist. Diese gibt nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure sehr schwer filtrierbare, sehr zerfließliche, undeutlich ausgebildete Kristalle. STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 390).

		STAUDENMAIER. 1.	2.	3.	
$7K_2O$	47.47	47.54	47.68	—	
$4P_2O_5$	40.87	40 71	40.75	40.93	
$5H_2O$ (Konstitutionsw.)	6.48	} 11.91	6.76	6.51	6.71
$4H_2O$ (Kristallw.)	5.18	} 11.83 / 11 87	5.09	5.02	4.95
$2(3K_2HPO_4,KH_2PO_4)$	100.00	99.12	100.28		

β) $K_5H_4(PO_4)_3,H_2O$. — Man läßt die Lsg. von 3 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. K_2CO_3 kristallisieren. Es scheidet sich zuerst über Schwefelsäure nur KH_2PO_4 ab, bis die Lsg. zähflüssig und schleimig wird. Auch kristallisiert noch ein Gemenge von KH_2PO_4 mit $K_5H_4(PO_4)_3$. Nach Abfiltrieren und Stehenlassen über Schwefelsäure erhält man zu filtrierende Kristalle; sehr zerfließlich, äußerst ll., von Beim Umkristallisieren entsteht zuerst KH_2PO_4; geht bei

und Metaphosphat über. Rhombische Kristalle, nach der Hauptachse gestreckt, centimeterlang, 1—2 mm dick, die vorherrschend zwei Pinakoide zeigen; das Prisma tritt nur als schwache Abstumpfung auf. STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 386). Ist identisch mit einem von BERZELIUS (*Lehrb. d. Chem.* 5. Aufl., (1845) **3**, 136, als Dikaliumphosphat beschriebenen Salze.

		STAUDENMAIER.
$5K_2O$	42.38	42.33
$3P_2O_5$	46.88	46.95
$2H_2O$ (Kristallw.)	3.58	3.69
$4H_2O$ (Konstitutionsw.)	7.16	7.17
$2(2K_2HPO_4,KH_2PO_4)$	100.00	100.14

H. *Pyrophosphorsaures Kalium.* a) *Tetrakaliumpyrophosphat.* $K_4P_2O_7$. α) *Wasserfreies.* — 1. Durch Glühen von G. b. GRAHAM. — 2. Durch Glühen oder Erhitzen des wasserhaltigen Salzes über 300°. SCHWARZENBERG. — 3. Beim Behandeln von wasserfreier Phosphorsäure mit absolut alkoholischem KOH. GLADSTONE. — 4. Beim Eintropfen von $POCl_3$ in mäßig konz. KOH; bei Verdünnung wird auch Orthophosphat, beim Auftropfen von $POCl_3$ auf festes KOH auch Kaliummetaphosphat gebildet. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 435; *J. B.* **1867**, 148). — Weiße geschmolzene M., die an der Luft sehr leicht zerfließt. —

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Man vermischt alkoholisches KOH mit etwas überschüssiger H_3PO_4 und versetzt mit A. bis zur milchigen Trübung, wodurch bei 24-stündigem Stehen ein Gemenge von Dikalium- und Monokaliumorthophosphat als Sirup abgeschieden wird, welcher zur Trocknis verdampft und geglüht, ein Gemenge von löslichem Pyrophosphat und in W. unl. Metaphosphat hinterläßt. Man zieht mit W. aus, verdunstet zum Sirup und stellt neben Schwefelsäure, worauf der Sirup zu einer weißen strahligen M. gesteht. — Reagiert alkal. Verliert bei 100° 1 Mol., bei 180° 9,8 % oder 2 Mol. W. (Rechn. 9.36) und wird bei 300° wasserfrei. Kochen mit KOH, nicht aber mit W., bildet Orthophosphat, SCHWARZENBERG, welches auch beim Erhitzen mit W. auf 280° entsteht. REYNOSO (*Compt. rend.* **34**, 795; *J. B.* **1852**, 318). S. auch Bd. I. — Spez. Wärme zwischen 17 und 98° 0.19102. REGNAULT (*Pogg.* **53**, (60) 243).

	α.		SCHWARZENBERG.		β.		SCHWARZENBERG.
$2K_2O$	188.5	57.03	56.71	$2K_2O$	188.5	49.03	
P_2O_5	142	42.97	42.71	P_2O_5	142	36.93	
				$3H_2O$	54	14.04	14.11
$K_4P_2O_7$	330.5	100.00	99.42	$K_4P_2O_7,3H_2O$	384.5	100.00	

b) *Dikaliumpyrophosphat.* $K_2H_2P_2O_7$. — Man löst a) in Essigsäure, vermischt mit A. und befreit das als Sirup abgeschiedene saure Salz durch Auswaschen mit A. vom Kaliumacetat, worauf es neben konz. Schwefelsäure nach einigen Tagen fest wird. Weiße zerfließliche M. von saurer Rk., deren wss. Lsg. beim Kochen kein Orthophosphat bildet. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 133; *J. B.* **1847** u. **1848**, 345).

			SCHWARZENBERG.
K_2O	94.3	37.08	37.14
H_2O	18	7.08	7.13
P_2O_5	142	55.84	55.73
$K_2H_2P_2O_7$	254.3	100.00	100.00

I. *Metaphosphorsaures Kalium.* a) *Kaliummonometaphosphat.* 1) *α-Modifikation.* KPO_3. — [illegible] mit KOH zusammengeschmolzen [illegible] vorhanden ist; auch [illegible] 1. Man erhitzt [illegible] lzen, wodurch

es in k. und sd. W. unl. wird. GRAHAM (*Pogg.* **32**, 64). — 2. Man schmilzt 2 T. $KClO_3$ mit 1. T. H_3PO_4 von Sirupsdicke bei starker Hitze und zieht mit W. aus. MADRELL. DARRACQ. — Löst sich in Säuren, fast gar nicht in W. Zersetzt sich mit $BaCl_2$, Bleiacetat und $AgNO_3$, Metaphosphate bildend; in der essigs. Lsg. erzeugt $AgNO_3$ einen w. Nd. MADDRELL (*Ann.* **61**, 62; *J. B.* 1847 u. 1848, 355). Kaliummetaphosphat nimmt beim Erhitzen im Dampfe von CS_2 unter Entweichen von S um 3.32 % an Gewicht zu und wird zur weißlichen, in W. löslichen M., welche beim Erhitzen H_2S entwickelt und nach Zusatz von Essigsäure Eiweiß fällt. W. MÜLLER (*Pogg.* 127, 426; *J. B.* 1866, 120). MÜLLER gibt die falsche Gleichung $2K_2O,P_2O_5 + CS_2 = K_2O,P_2O_5 + K_2S + CO + S$, welche für Kaliumpyrophosphat passen würde; es scheint, da die saure Lösung $BaCl_2$ fällt, K_2SO_4 gebildet zu werden. KRAUT.

			MADDRELL.
K_2O	94.3	39.91	39.65
P_2O_5	142	60.09	
KPO_3	263.3	100.00	

2) *β-Modifikation.* — Neutralisiert man zerflossenes P_2O_5 mit K_2CO_3 bis zur schwach sauren Rk., so fällt reichlich KH_2PO_4 aus. Nach völliger Neutralisation scheidet sich beim Einengen des Filtrats eine dem K_2SiFl_6 ähnliche, weiche, kristallinische M. aus. Auch aus der glasig erstarrenden Metaphosphorsäure erhältlich. Gibt lufttrocken 15.8 % H_2O, ber. für 1 Mol. 13.2 %. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 430).

		TAMMANN.
P_2O_5	60.09	59.69
K_2O	39.91	40.31
K_2O,P_2O_5	100.00	100.00

b) *Kaliumdi- oder tetrametaphosphat.* — 1. Man erwärmt Kupferdimetaphosphat (s. dieses) mit einer Lsg. von K_2S bis fast zum Sieden und vermischt das Filtrat, welches durch Digerieren mit etwas Kupferdimetaphosphat von überschüssigem Na_2S befreit worden ist und nicht durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht werden kann, mit A., wodurch das Salz als Sirup zu Boden fällt, welcher sich allmählich in Kristalle verwandelt. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 250; *J. B.* 1849, 236). — 2. Man setzt zu einer berechneten Menge von Na_2S unter Umrühren staubfeines Kupferdimetaphosphat, hebert ab und läßt freiwillig verdunsten, oder fällt durch ein gleiches Vol. starken Alkohols. WARSCHAUER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 174). Schmeckt salzig, etwas bitter. Verliert bei 100° 7.53 % oder 1 Mol. Wasser (Rechn. 7.03). FLEITMANN, WARSCHAUER. Wird durch schwaches Glühen in W. und schwachen Säuren vollständig unl., bei anfangender Weißglut flüssig. FLEITMANN. Schmilzt schon bei Rotglut zu einem klaren Glase. WARSCHAUER. GLATZEL (*Dissertation* (Würzburg) **1880**, 27) und erstarrt auch bei raschem Abkühlen kristallinisch. Sowohl das unlöslich gewordene, wie das kristallinische Salz sind Monometaphosphate. FLEITMANN. Löst sich in 1.2 T. k. W., nicht reichlicher in heißem. Die Lsg. reagiert neutral. FLEITMANN, GLATZEL.

Leitfähigkeit bei 25°: TAMMANN (*Z. physikal. Chem.* **6**, 127); WARSCHAUER.

	TAMMANN.	WARSCHAUER.
v = 32	89.0	102.8
v = 1024	134.3	146.7

Aus diesen Zahlen schließt WARSCHAUER, daß das von FLEITMANN als Dimetaphosphat angesehene Salz in Wirklichkeit ein Tetrametaphosphat darstellt.

		FLEITMANN.	WA[illegible]
$n(K_2O)$	94.3	37.08	—
$n(P_2O_5)$	142	55.84	56.56
$n\,H_2O$	18	7.08	7.53
$n(KPO_3,H_2O)$	254.3	100.00	

c) *Trimetaphosphorsaures Kalium.* 1. Aus KNH_4HPO_4 durch mehrmaliges starkes Erhitzen unter Vermeidung der Schmelzung. — 2. Aus Baryumtrimetaphosphat und K_2SO_4. Kristallisiert ohne Wasser. LINDBOM (*Lunds Univers Årsskrift* 1874; *Ref. Ber.* 8, (1875) 123).

Kalium, Phosphor und Stickstoff.

A. *Phosphorkalium-Ammoniak.* $P_5K,3NH_3$. — Darst. vgl. Phosphorkalium, (S. 133); Orangerote amorphe M.; verliert das NH_3 bei 180°, HUGOT (*Compt rend.* **121**, (1895) 206).

B. *Unterphosphorigsaures Kalium-Hydroxylamin.* (Benennung nach HOFFMANN u. KOHLSCHÜTTER s. u.). $(H_2PO_2)_2(NH_3O)_3K_2$. — Unterphosphorige Säure wird mit KOH stark alkal. gemacht, und durch Zusatz von abs. A. und etwas Ae. eine konz. wss. Salzlösung gefällt. In diese wird Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen solange noch die Rk. alkal. bleibt. (Ein Ueberschuß von Hydroxylamin bewirkt B. von Hydroxylaminhypophosphit, ist also zu vermeiden.) Man verdunstet im Vakuum über. Schwefelsäure, möglichst bei einer Temperatur unter 12°, wobei zuerst KCl, dann eine blättrige Kristallmasse ausfällt, die in 50° warmem abs. A. gelöst und im Vakuum über Schwefelsäure wieder abgeschieden wird. Durch Wiederholung der Operationsfolge wird alles Cl entfernt. — Derbe Blätter, Schmelzpunkt ca. 86°, sll. in W., z. ll. in heißem abs. A. Ohne Zersetzung umkristallisierbar. Erhitzt man die wss. Lsg. über 90°, so entwickelt sich bes. bei Ggw. von Alkali reichlich selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Bei 110° erfolgt Gasentwicklung, bei höherer Temperatur Verpuffung mit grünlichgelbem Lichte. Natur noch fraglich. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 468).

		HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER.
P	20.19	19.61
H	13.68	13.65
K	25.41	25.69
NH_3	16.61	17.00

C. *Amidophosphorsaures Kalium.* a) *Neutrales.* NH_2,PO_3K_2. — Aus der freien Säure erhältlich. Aeußerst ll. in W., wird durch Kochen nicht merklich zersetzt. STOKES (*Americ. Chem. J.* **15**, (1893) 205).

b) *Saures.* $NH_2.PO_3HK$. — Man kocht Amidophosphorsäurediphenyläther zehn Minuten lang mit konz. überschüssigem KOH, säuert die ölige Lsg. unter Kühlung mit Eiswasser mit konz. Essigsäure an und fällt mit dem mehrfachen Volumen A. Wird gereinigt durch Waschen mit A., Lösen in wenig W. und erneutes Fällen mit A. Die wss. Lsg. geht beim Erhitzen schnell, in der Kälte langsamer in eine solche von KNH_4HPO_4 über. Kann deswegen aus h. W. nicht umkristallisiert werden. — Sechszackige Sterne, manchmal Rhomboeder; ll. in k. W., und in A.; von neutraler Reaktion. Gibt beim Glühen NH_3 ab und hinterläßt Kaliummetaphosphat. NH_3-Abgabe beim Erhitzen: 13.83, Rechn. 12.61. STOKES.

		STOKES.
P	22.96	22.76
N	10.39	10.27

D. *Amidophosphorsaures Kalium-Ammonium.* — Die ammoniakalische Lsg. des sauren [illegible]es wird durch A. sirupös gefällt. Der Sirup zersetzt sich beim Waschen mit A. [illegible]lz und NH_3. STOKES.

[illegible]*phorsaures Kalium* (s. Diamidophosphorsäure, Bd. I, Abt. 2). [illegible]H. Sehr leicht löslich, nicht kristallisierbar. STOKES, [illegible] 123).

F. *Pyrophosphormonaminsaures Kalium.* — Man zersetzt das Ferrosalz (vgl. bei Eisen) mit unzureichendem KOH und verdunstet die neutrale Lsg. im Vakuum neben Schwefelsäure. — Grünliche gummiartige M., die an der Luft zerfließt. Löst sich nicht in A. Enthält 42.35 % K_2O. GLADSTONE (*Ann.* **76**, 85; *J. B.* **1850**, 282). Das so dargestellte Salz enthält wechselnde Mengen Phosphorsäure, da bei seiner Bildung NH_3 entweicht und ein Teil der Phosphaminsäure zersetzt wird. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* **2**, 237).

G. *Pyrophosphordiaminsaures Kalium* ist nicht erhältlich. GLADSTONE (*J. B.* **1866**, 146).

H. *Pyrophosphortriaminsaures Kalium.* — K_2CO_3 zersetzt in W. verteilte Pyrophosphortriaminsäure (vgl. Bd. I, Abt. 2) und bildet ein weißes, in W. fast unl. Kaliumsalz, welches durch Säuren zerlegt wird. GLADSTONE und HOLMES (*J. Soc. Chem.* **4**, 10; *C.-B.* **1866**, 345; *J. B.* **1866**, 146). Verhalten beim Erhitzen vgl. die Säure (Bd. I, Abt. 2).

			GLADSTONE.
K	39.1	18.35	18.06
2P	62	29.09	28.87
3N	42	19.71	
6H	6	2.82	
4O	64	30.03	
$KP_2O_4(NH_2)_3$	213.1	100.00	

I. *Pyrophosphornitrilsaures Kalium.* P_2O_3.N.OK. — Beim Erhitzen von H., wobei 2 Mol. NH_3 entweichen, hinterbleibt J. als durchscheinende geschmolzene M. Ist in W. unl., diffundiert aber damit fein zerrieben und gibt eine Lsg., welche mit $AgNO_3$ einen Nd. ergibt, der nahezu die entsprechende Zusammensetzung hat. GLADSTONE u. HOLMES. (Vgl. auch Bd. I, Abt. 2).

K. *Tetraphosphorpentazotsaures Kalium.* — Durch wiederholtes Behandeln der Säure mit wss. KOH. Weiß, unlöslich. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **6**, 268; *J. B.* **1868**, 191).

			GLADSTONE.
K	39.1	11.07	10.89
4P	124	35.12	34.80
5N	70	19.82	20.69
8H	8	2.27	
7O	112	31.72	
$KP_4N_5H_8O_7$	353.1	100.00	

Ueber weitere hierhergehörende Verbindungen vgl. die Arbeiten von STOCKES, Bd. I, Abt. 2.

L. *Orthophosphors. Kalium-Ammonium* wird weder aus K_2HPO_4 und NH_4Cl noch durch Uebersättigen von KH_2PO_4 mit NH_3 und freiwilliges Verdunsten erhalten. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 137).

M. *Pyrophosphorsaures Kalium-Ammonium.* — Man läßt mit NH_3 vermischtes saures Kaliumpyrophosphat neben NH_4Cl und Kalk verdunsten. — Weißes zerfließliches, alkalisch reagierendes Salz. Gibt beim Kochen NH_3 ab. $AgNO_3$ erzeugt einen weißen Nd.; die darüber stehende Lsg. reagiert sauer. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 137; *J. B.* **1847** u. **1848**, 345).

			SCHWARZENBERG.
$2K_2O$	188.5	33.63	33.65
$2NH_3$	34	6.07	6.61
$3H_2O$	54	9.63	9.33
$2P_2O_5$	284	50.67	50.41
$2(K_2HNH_4P_2O_7),H_2O$	560.5	100.00	100.00

N. *Metaphosphorsaures Kalium-Ammonium.* 1. *Dimetaphosphat.* α) $K_2(NH_4)_6(PO_3)_8$. — Kristallisiert aus einer Mischung von 3 Mol. Ammoniumdimetaphosphat und 1 Mol. Kaliumdimetaphosphat. Verliert bei 200° nicht an Gewicht.

β) $K_2(NH_4)(PO_3)_4,2H_2O$. — Scheidet sich aus einer Lsg., welche gl[illegible] Moleküle der einfachen Salze enthält, beim Einen[illegible] sation ab, während die Mutterlauge das wasser

ähnliche $K_2(NH_4)_3(PO_3)_4$ absetzt. — Verliert sein Kristallwasser bei 150°. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 341; *J. B.* **1849**, 239).

	α.		FLEITMANN.
$5(NH_4)_2O$	260	18.02	18.68
$2K_2O$	188.5	13.06	12.30
$7P_2O_5$	994	68.92	
$5(NH_4)_2O,2K_2O,7P_2O_5$	1442.5	100.00	

	β.		FLEITMANN.	
$(NH_4)_2O$	52	5.33	5.39	
$3K_2O$	282.8	29.01	27.59	29.68
$4P_2O_5$	568	58.27		
$4H_2O$	72	7.39	7.37	
$(NH_4)_2O,3K_2O,4P_2O_5,4H_2O$	974.8	100.00		

2. *Dekametaphosphat.* $K_9NH_4(PO_3)_{10},10H_2O$. — Man behandelt Ammoniumdekametaphosphat 1—2 Wochen mit KOH. Unl. Pulver; bei starker Vergrößerung aus sehr kleinen, schlecht ausgebildeten säulenförmigen Kristallen bestehend. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 453).

		TAMMANN.
$9K_2O$	31.65	31.46
$(NH_4)_2O$	1.95	1.80
$10P_2O_5$	52.96	52.67
$20H_2O$	13.44	13.11
$9K_2O,(NH_4)_2O,10P_2O_5,20H_2O$	100.00	99.04

Kalium, Phosphor und Schwefel (Selen).

A. *Schwefelphosphorkalium.* — a) Leitet man über gelinde erhitztes Kaliumtri- bis tetrasulfid 7 Stunden lang Phosphorwasserstoffgas, so erhält man unter Entw. von H_2S eine weiße M. von hepatischem Geschmack, welche 42.32 % K., 45.02 (oder mehr) S. enthält, also wohl $4(K_2S_2),P_2S_3$ (Rechn. 43.01; 48.47). Sie zerfließt an der Luft und löst sich in W. unter B. von H_3PO_4 und H_2S, auch entwickelt die Lsg. mit Säuren H_2S unter Fällung von S. — b) Behandelt man KSH auf dieselbe Weise mit Phosphorwasserstoff, so entweicht unter starkem Aufschäumen H_2S; es wird eine dickflüssige, nach dem Erkalten gelbrötlich-weiße M. erhalten, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Sie enthält mehr K und P als a). H. ROSE (*Pogg.* 24, 313).

B. *Monothiophosphorsaures Kalium*, K_3PSO_3, und *Dithiophosphorsaures Kalium*, $K_3PS_2O_2$, entstehen wahrscheinlich wie die entsprechenden Natriumsalze, konnten jedoch nicht in festem Zustande isoliert werden. Ersteres scheidet sich beim Fällen der Lsg. mit A. als gelbes Oel ab. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 93).

C. *Sulfophosphorsaures Kalium.* K_3PS_4. — Man erhitzt in einer Glasretorte eine Mischung von 3 Mol. KCl und 1 Mol. P_2S_5, wobei $PSCl_3$ entweicht. Um alles KCl umzusetzen, muß die M. nach Beendigung der Rk. nochmals mit P_2S_5 geschmolzen werden. Leicht schmelzender, gelber, kristallinisch erstarrender Körper; mit P_2S_5 verunreinigt und davon nicht zu trennen. Lösl. in W. und verd. Säuren nur unter Zers. und Schwefelwasserstoffentwicklung, in KOH und NH_3 ohne Gasentwicklung. Unl. in A., Ae., CS_2, Bzl. und Eisessig. Konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen damit zu SO_2 reduziert. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 190).

D. *Kaliumsulfatphosphat.* $2K_2O,2SO_3,P_2O_5,H_2O$. — 1. Löst man K_2SO_4 in w. überschüssiger sirupöser H_3PO_4, so erhält man beim Erkalten schiefe sechsseitige Säulen von 2.296 spez Gew., bei 240° schmelzend. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* **70**, 317). — 2. Man erhitzt Kaliumpyrophospat oder K_2HPO_4 mit Schwefelsäure, so lange noch Schwefelsäuredämpfe entweichen und kristallisiert aus phosphorsäurehaltigem W. um. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 1249; *Ber.* 5, 435). — 3. Entsteht a) aus 2 Mol. KH_2PO_4 und H_2SO_4 oder b) 2 Mol. H_3PO_4 und 1 Mol. K_2SO_4 in wss. Lsg. beim [illegible] n. FRIEDHEIM u. MOTZKIN (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 292). [illegible] Blättchen, welche bei 200° W., bei höherer Temp. auch Schwefel-[illegible]ren, wä[illegible]ophosphat zurückbleibt. PRINVAULT. Bleibt

beim Erhitzen bis 170° unverändert, schmilzt dann unter Abgabe von wenig W. und verliert bei 210° 1 Mol. (3.35 %) W. FRIEDHEIM u. MOTZKIN. W. zersetzt in H_3PO_4 und K_2SO_4. PRINVAULT. Gibt beim Umkristallisieren aus W. zunächst K_2SO_4, sodann die Verbindung zurück. Kann keine Molekularverbindung von KH_2PO_4 und $KHSO_4$ sein, sondern ist entweder

$$OP\begin{cases}OSO_2.OR\\OH\\OR\end{cases} \quad \text{oder} \quad P\begin{cases}(OH)_3\\OR\\OSO_2.OR\end{cases}$$ FRIEDHEIM u. MOTZKIN.

Berechn. nach JACQUELAIN.			JACQUELAIN.	PRINVAULT.	FRIEDHEIM u. MOTZKIN. a.	b.
$3K_2O$	188.6	34.62	34.41	34.13	34.59	34.64
$2SO_3$	160.1	29.39	29.19	29.41	29.21	29.16
P_2O_5	142	26.07	26.35	28.06	26.25	26.88
$3H_2O$	54	9.92	10.50			
$KH_2PO_4,KHSO_4$	544.7	100.00	100.45			

E. *Selenphosphorkalium.* α) KSeP. — Man erhitzt ein bei Abschluß von Feuchtigkeit bereitetes Gemenge von gleichen Mol. Einfach-Selenphosphor und Kaliumselenid in einer mit H gefüllten Kugelröhre, bis Verpuffung eintritt und das vorher rote Gemenge fast rein weiß geworden ist. Zu starkes Erhitzen würde Zerfallen bewirken. Entzündet sich, falls man nicht vollständig im Wasserstrome erkalten ließ, sehr leicht an der Luft und zeigt übrigens das Band I angegebene Verhalten. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Einfach-Selenphosphor mit 2 Mol. Kaliumselenid wird dieselbe Verbindung neben unverbundenem Kaliumselenid, keine kaliumreichere erhalten. O. HAHN (*J. prakt. Chem.* **93**, 432; *J. B.* **1864**, 134).

β) $2K_2Se,P_2Se_3$. — Ein Gemenge von 2 Mol. Kaliumselenid und 1 Mol. Phosphortriselenid vereinigt sich beim Erwärmen im Wasserstoffstrome unter Wärmeentwicklung zu einer gelben Verb., welche auch beim Erhitzen von gleichen Molekülen beider Körper, dann aber unter Abscheidung von Phosphortriselenid entsteht. O. HAHN. Vgl. übrigens Bd. I, Abt. 1.

F. *Triselenphosphorigsaures Kalium, Kaliumtriselenophosphit.* K_2HPSe_3, $2\frac{1}{2}H_2O$. 1. Man trägt P_2Se_3 in konzentriertes KOH unter Kühlung mit einer Kältemischung ein. — 2. Man trägt 3 g P_2Se_3 in eine recht kalt gehaltene Lsg. von 5 g KOH in 10—15 ccm W. ein und erwärmt vorsichtig auf 75—78°, jedoch nicht über 80°, bis alles in Lsg. gegangen ist. Man filtriert dann und stellt in Eis und Kochsalz zum Kristallisieren. — Kleine, diamantglänzende, fast farblose, schwach grünliche Kristalle. Oktaeder, die jedoch Doppelbrechung zeigen. Zersetzen sich allmählich an feuchter Luft; liefern im Röhrchen Wasserdämpfe und H_2S, während erst Se, dann SeO_2 sublimiert und Phosphat hinterbleibt. In k. W. ziemlich schwer, in heißem leicht mit schwach gelblicher Farbe l., aus starker KOH umkristallisierbar. Verd. Säuren entwickeln H_2Se unter langsamer Abscheidung von Selen. Baryum-, Blei- und Silbersalze geben Niederschläge. MUTHMANN u. CLEVER (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 191).

			MUTHMANN u. CLEVER. 1.	2.
2K	19.89		19.25	20.00
H	0.25		—	—
P	7.90		8.16	7.90
3Se	60.45	59.18	59.23	59.06
$2.5H_2O$	11.49		13.51	13.[illegible]
$K_2HPSe_3,2.5H_2O$	99.98		100.15	100.[illegible]

G. *Kaliumselenatphosphat.* α) *Selenat*[illegible] [illegible] 2K[illegible] — Man konzentriert eine Lsg. von 1 [illegible] 2 Mol. KOH auf dem Wasserbade

Kristallisation eintritt. Harte, farblose Blättchen von rhombischem Habitus. Verwittert nicht über Schwefelsäure; wird beim Uebergießen mit W. zuerst getrübt, dann gelöst. WEINLAND u. BARTTLINGK (*Ber.* **36**, (1903) 1402).

		WEINLAND u. BARTTLINGK.
P_2O_5	22.24	22.32
$2SeO_3$	39.78	39.69
$2K_2O$	29.52	29.52
$3H_2O$	8.46	—
$2K_2O,P_2O_5,2SeO_3,3H_2O$	100.00	

β) *Pentaselenatdiphosphat.* $3.5K_2O,P_2O_5,5SeO_3,5.5H_2O$. — 1. Man verfährt wie bei der Darstellung von α) vergrößert aber die Menge der H_3PO_4. — 2. Man läßt eine konz. Lsg. von 1 Mol. Selensäure, 4 Mol. H_3PO_4 und 1 Mol. KOH über Schwefelsäure stehen. Klare, stabförmige, mehr oder weniger flache, gerade abgeschnittene Kristalle von etwa 5 mm Länge. Luftbeständig, über Schwefelsäure nicht verwitternd. In W. ll., trübt sich beim Uebergießen damit nicht. WEINLAND u. BARTTLINGK.

		WEINLAND u. BARTTLINGK.
P_2O_5	11.77	12.00
$5SeO_3$	52.67	52.39
$3.5K_2O$	27.35	27.55
$5.5H_2O$	8.21	—
$3.5K_2O,P_2O_5,5SeO_3,5.5H_2O$	100.00	

H. *Sulfoselenophosphorigsaures Kalium. Kaliumsulfoselenophosphit.* $2K_2S,K_2Se_3,5H_2O$. — Man verfährt wie bei den Darstellungen von F., verwendet aber statt KOH eine Lsg. von K_2S. — Farblose, kleine, diamantglänzende Oktaeder, stark doppelbrechend. Beim Erhitzen entweicht H_2S und H_2Se. Die wss. Lsg. ist klar, fast ungefärbt, und gibt mit Säuren H_2Se und H_2S, während ein rotbrauner Körper mit etwas S. niederfällt. Schwermetallsalze geben dunkle, amorphe Niederschläge. MUTHMANN u. CLEVER (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 198).

		MUTHMANN u. CLEVER.	
4K	25.61	25.51	
2P	10.18	10.28	
3Se	38.91	38.32	38.23
2S	10.50	10.80	
$5H_2O$	14.78	14.60	
$2K_2S,P_2Se_3,5H_2O$	99.98	99.51	

Kalium, Phosphor und Halogene.

A. *Monokaliummonofluorphosphat.* $P(OH)_3(OK)Fl$. — 1. Man löst den Verdampfungsrückstand einer wss. Lsg. von 1 Mol. K_3PO_4 und 1 Mol. KOH in soviel HFl von ca. 40 %, daß die von selbst heiß gewordene Flüssigkeit beim Erkalten nicht sogleich Salz ausscheidet, konzentriert dann in ganz mäßiger Wärme und läßt in der Kälte kristallisieren. — 2. Man trägt in eine mittelst Kältemischung stark gekühlte Lsg. von 2 Mol. KOH in überschüssiger 40 %iger HFl 1 Mol. P_2O_5 ein, konzentriert zunächst in mäßiger Wärme, dann über Aetzkalk. — Farblose, dicke, annähernd rechtwinklig viereckige Tafeln von 5 mm Kantenlänge. An trockener Luft ziemlich beständig, trübt sich rasch an feuchter unter Verlust von HFl; greift [illegible]n. Schmilzt beim Erhitzen, verliert W. und HFl und hinterläßt [illegible]h Metaphosphat. Aus W. nicht umkristallisierbar; entwickelt mit [illegible]värmt [illegible] WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 43).

[illegible]. a : b : c = 0.8501 : 1 : 0.6268. Beobachtet: (100), (001), (̄101), [illegible] (001) = *78°55′; (001) : (̄101) = *40°8′; (110) : (̄110) = *100°20′;

		Weinland u. Alfa. 1.	2.	3.
P	19.85	19.95	20.00	20.00
K	25.06	25.6	24.9	—
Fl	12.15	12.2	11.7	11.8
H_2O	17.33	17.2	17.8	—
O	25.61 (a. d. Diff.)	25.05	25.6	—
$P(OH)_3(OK)Fl$	100 00	100.00	100.00	

Ein dem Natriumphosphat mit Natriumfluorid (s. d.) entsprechendes Kaliumsalz wird aus KH_2PO_4, KOH und KFl nicht erhalten. Bei Ggw. von NaFl entsteht die Natriumverbindung. Briegleb (*Ann.* 97, 109).

B. *Phosphorjodsaures Kalium.* — Man trägt in bei 150° siedende sirupöse H_3PO_4, in welcher man KH_2PO_4 aufgelöst hat, in kleinen Portionen Jodsäure ein, läßt sehr langsam abkühlen und hält schließlich 12 Stunden bei 60°. — Sehr lange Kristalle. Zersetzen sich mit wenig W. unter Abscheidung von Jodsäure, lösen sich in mehr Wasser. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 390).

			Chrétien. 1.		2.	
36J	90.81		69.36	91.17	69.38	91.27
90 O			21.75		21.89	
P_2O_5	2.15		2.31		—	
$4K_2O$	5 68		5.52		—	
$5H_2O$	1.36		1.31		1.32	
$P_2O_5,18J_2O_5,4K_2O,5H_2O$	100.00		100.21			

Kalium und Bor.

A. *Borkalium.* — Beide Stoffe vereinigen sich nach H. Davy ohne Feuererscheinung zu einer grauen metallischen M., welche durch W. in KOH und Borwasserstoff zersetzt wird (s. Bd. I, Abt. 2). Nach Gay-Lussac u. Thénard ein Gemenge.

B. *Borsaures Kalium.* — 1 Mol. B_2O_3 entwickelt aus KOH beim Schmelzen im Silbertiegel 2 Mol. W. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **14**, 143; *J. B.* **1861**, 110). $B_2O_3 + 4KOH = 2K_2O,B_2O_3 + 2H_2O$. — Wird Borsäure mit Karbonat gemeinsam in etwas W. gelöst und bei 100° getrocknet, so zersetzen 3 Mol. B_2O_3 vollständig 1 Mol. K_2CO_3. Bei mehr K_2CO_3 wird etwas mehr CO_2 frei, dessen Menge aber bei mehr als 1 Mol. K_2CO_3 auf 1 Mol. BO_3 stetig wieder abnimmt. Bei Dunkelrotglut entwickelt B_2O_3 aus K_2CO_3 wechselnde Mengen, doch stets, selbst bei viel überschüssigem K_2CO_3 weniger als 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. B_2O_3, bei Hellrotglut entwickelt sie (unter Verflüchtigung von wenig B_2O_3) aus 1.23 bis 3.64 Mol. K_2CO_3, 1.08 bis 1.26 Mol. CO_2. Bloxam (*J. Chem. Soc.* **12**, 177; *J. B.* **1859**, 71). Nach Arfvedson entwickelt 1 B_2O_3 beim Glühen 1.03, nach H. Rose (*Pogg.* **80**, 271) 1.07 bis 1.083 CO_2. — Auch KNO_3 wird durch Borsäure bei Rotglut völlig, K_2SO_4 wird nur teilweise, KJ und KCl werden nicht zersetzt. Tate (*J. Chem. Soc.* **12**, 160; *J. B.* **1859**, 71).

a) K_2O,B_2O_3 = KBO_2 (*Metaborat*). α) *Wasserfreies.* — Die durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. B_2O_3 mit 1 Mol. K_2CO_3 erhaltene Verb. ist in starker Weißglut schmelzbar, von ätzend alkalischem Geschmack, langsam. aber reichlich in W. lösl. und aus syrupöser Lsg. nicht deutlich kristallisierend. An der Luft zieht sie so lange CO_2 an, bis sie in ein Gemenge von K_2CO_3 und b zerfallen ist. Berzelius (*Pogg.* **34**, 568). Schabus gibt folgende Beschreibung des Salzes: Monoklin von tafelförmigem Habitus durch Vorwalten des Orthopinakoids. Außerdem die vollständige Pyramide P und —P, das basische Pinakoid und das Hemiorthodoma P∞. — 0P : P∞ = *133°50′; 0P : P = *108°12′; 0P : ∞P∞ = *93°52′; P : P (klinod. Polkante) = 53°36′; P∞ : ∞P∞ = 132°18′; P∞ : P = 116°48′. Die Kristalle haben zwar glänzende, aber selten ebene Flächen, sodaß die Werte einer Einzelmessung um einen Grad schwanken. Nur das basische Pinakoid ist bisweilen matt. Glasglanz bis Fettglanz. Halbdurchsichtig. Weiß. Härte = 2.5. Schabus (*Bestimm. der Kristallgest.* (Wien) **1855**, 92; *J. B.* **1854**, 322).

			Arfvedson.
K_2O	94.3	57.39	58.16
B_2O_3	70	42.61	41.84
K_2O,B_2O_3	164.3	100.00	100.00

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Durch Auflösen der wasserfreien Verbindung und Verdunsten der mit überschüssiger KOH versetzten Lsg. über Schwefelsäure. Atterberg. — Dichte Kristallmassen aus zusammengruppierten, fast mikroskopischen Blättchen. Verliert beim Erhitzen das W. ohne Veränderung der Form; der Rückstand schmilzt erst bei anfangender Weißglut, ist also viel schwerer schmelzbar als die sauren Salze. Verdampft beim Weißglühen als weißer Rauch. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu langen Kristallnadeln. Verschluckt beim Schmelzen große Mengen von Gasen, die beim Erstarren unter Knistern und Aufblättern entweichen. — Zerfließt an der Luft unter Aufnahme von CO_2 und W. Atterberg (*Öfers. of K. Vetensk. Akad. Förh.* **1874**, Nr. **6**, 16).

			Atterberg.
K_2O	94.3	43.20	—
B_2O_3	70	32.06	—
$3H_2O$	54	24.74	24.91 (Mittel)
$K_2O,B_2O_3,3H_2O$	218.3	100.00	

b) $K_2O,2B_2O_3$. — Dasselbe hat das spez. Gew. 1.74. Buignet (*J. B.* **1861**, 15). — α) *Mit 4 Mol.* H_2O. Glasglänzende, monokline, sechsseitige Prismen, die beim Erhitzen unter Wasserabgabe aufschwellen, dann zu einem klaren Glase schmelzen. Atterberg.

			Atterberg.
K_2O	94.3	30.78	31.07
$2B_2O_3$	140	45.71	—
$4H_2O$	72	23.51	23.70
$K_2O,2B_2O_3,4H_2O$	306.3	100.00	

β) *Mit 5 Mol.* H_2O. Man übersättigt eine Lösung von neutralem Kaliumkarbonat bei Siedhitze mit Borsäure, setzt Kalilauge zu, bis die Flüssigkeit alkalisch geworden und läßt kristallisieren, wobei zuerst Salz c, sodann aus der Mutterlauge Salz β) anschießt. Hexagonal und zwar rhomboedrisch hemiedrisch. Gewöhnlich erscheint das hexagonale Prisma mit basischer Endfläche; seltener ein spitzes Rhomboeder mit Abstumpfung der Mittelecken, oder eine einfache hexagonale Pyramide. Laurent. Schmeckt schwach alkalisch, rötet Curcuma, bläht sich im Feuer wie Borax auf und schmilzt zum klaren Glase. Löst sich leicht in kaltem Wasser. Gmelin. Laurent (*Ann. Chim Phys.* **67**, 215).

			Laurent.
K_2O	94.3	29.08	28.5
$2B_2O_3$	140	43.17	43.7
$5H_2O$	90	27.75	27.8
$K_2O,2B_2O_3,5H_2O$	324.3	100.00	100.00

γ) *Mit 5.5 Mol.* H_2O. Durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 und Borsäure im richtigen Verhältnis, Auflösen in W. und Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Große, gut ausgebildete, hexagonale Prismen mit abgestumpfter Endfläche. Atterberg.

			Atterberg.
K_2O	94.3	28.29	28.44
$2B_2O_3$	140.0	42.00	—
$5.5H_2O$	99	29.71	29.68
$K_2O,2B_2O_3,5.5H_2O$.	333.3	100.00	

δ) *Mit 6 Mol.* H_2O. Laurent hat auch statt β gerade rhombische Säulen, Kombinationen von ∞P, ∞P$\breve{\infty}$ und 0P, welche sich bei längerem Aufbewahren im verschlossenen Gefäße in festes Salz und eine Flüssigkeit zerlegten, erhalten. Laurent (*Compt. chim.* **1850**, 33; *Ann.* **76**, 259; *J. B.* **1850**, 255). Nach Atterberg monoklin. Verliert bei 75° 2 Mol., bei 100° noch 2 Mol. Kristallwasser und hält bei 200° noch ein Mol. zurück.

			LAURENT.
K_2O	94.3	27.55	27.3
$2B_2O_3$	140	40.90	41.4
$6H_2O$	108	31.55	31.3
$K_2O,2B_2O_3,6H_2O$	342.3	100.00	100.00

c) $K_2O,3B_2O_3$. – Wss. Lsgg. von Alkaliboraten nehmen Jod reichlich und unter Entfärbung auf. Beim Einengen bilden sich Polyborate, hierauf Jodid und Jodat. Wohl nach $9(K_2O,2B_2O_3) + 6J = 6(K_2O,3B_2O_3) + 5KJ + KJO_3$. H. SCHIFF (*Ann. Suppl.* **5**, 175). —

α) *Mit 5 Mol.* H_2O. Scheidet sich aus den siedend vermischten Lsgn. von 1 Mol. K_2CO_3 und 2 Mol. Borsäure beim Abkühlen auf 6° in harten durchsichtigen stark glasglänzenden Säulen ab. Rhombisch von prismatischem Habitus. In der Zone der Hauptachse liegen ∞P, ∞P$\breve{\infty}$; außerdem erscheinen die beiden Domen P$\breve{\infty}$ und P$\bar{\infty}$, letzteres ziemlich untergeordnet. — ∞P : P∞ = 124°17'; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 117°54'; P$\breve{\infty}$: ∞P$\breve{\infty}$ = 132°38'; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (oben) = 94°45'; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (oben = 60°16', an der Seite = 119°47,. Luftbeständig, von laugenhaftem Geschmack. REISSIG (*Ann.* **127**, 37; *J. B.* **1863**, 177).

β) *Mit 8 Mol.* H_2O. Bildet sich zuweilen auf der Oberfläche der zur Darstellung von b bereiteten Lsg. — Rhombisch, von prismatischem Habitus durch Ausdehnung der Kristalle in der Richtung der Hauptachse. In ihrer Zone liegen die Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$ und ∞P$\breve{\infty}$ ein rektanguläres Prisma bildend, dessen Kanten durch das Prisma ∞P3 abgestumpft sind; oben bilden die beiden Domen P$\bar{\infty}$ und P$\breve{\infty}$ eine vierflächige Zuspitzung. — ∞P3 : ∞P3 = 151°10'; P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$ (oben) = *110°0'; P$\bar{\infty}$: P$\bar{\infty}$ (oben) = *95°30'. Luftbeständig, unter Aufschäumen leicht schmelzbar. LAURENT (*Compt. chim.* **1850**, 33; *J. B.* **1849**, 255). Nach ATTERBERG identisch mit e).

	c,	*α*.	REISSIG.		c, *β*.		LAURENT.
K_2O	94.3	23.92	23.34	K_2O	94.3	21.04	21.6
$3B_2O_3$	210	53.25	52.93	$3B_2O_3$	210	46.84	46.4
$5H_2O$	90	22.83	23.73	$8H_2O$	144	32.12	32.0
$K_2O,3B_2O_3,5H_2O$	394.3	100.00	100.00	$K_2O.3B_2O_3,8H_2O$	448.3	100.00	100.0

d) $K_2O,4B_2O_3$. — Entsteht wahrscheinlich analog der entsprechenden wasserfreien Lithiumverbindung (s. d.). LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* (3) **21**, (1899), 35.

e) $K_2O,5B_2O_3,8H_2O$. — Kristallisiert aus einer wss. Lsg. von KOH, welche in der Siedhitze mit Borsäure gesättigt wird. Darst. von RAMMELSBERG. Rhombisch. Rhombische Pyramide P = o (Fig. 13) mit Abstumpfung der Mittelecken durch die Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$ (a), ∞P$\breve{\infty}$ (b). Die Kristalle in der Richtung der makrodiagonalen Polkante so auseinandergezogen, daß 4 Flächen o mit den beiden a ein sechsseitiges Prisma bilden. o : o = *116°24', *114°16' (Polkanten), 98°18' (Mittelkante). RAMMELSBERG (*Pogg.* **95**, 199; *J. B.* 1855, 299). LAURENT (*Compt. chim.* **1850**, 33; *Ann.* **76**, 259; *J. B.* **1850**, 255) gibt der Verbindung die Formel $5K_2O,24B_2O_3,55H_2O$. Sein Salz bildet durch Umkristallisieren gereinigt, Oktaeder des klinorhombischen Systems, welche beim Glühen sehr schwierig ihr W. verlieren. Gibt nach ATTERBERG bei 100° rasch 6 Mol. W. ab und nimmt dann nur sehr langsam an Gewicht ab. Enthält bei 200° noch ein Mol. W. Bei raschem Erhitzen schwillt es nur wenig an, in der Rotglut schmilzt es zum Glase. — Beim Verdunsten mit HFl hinterbleibt $KBFl_4$. ATTERBERG.

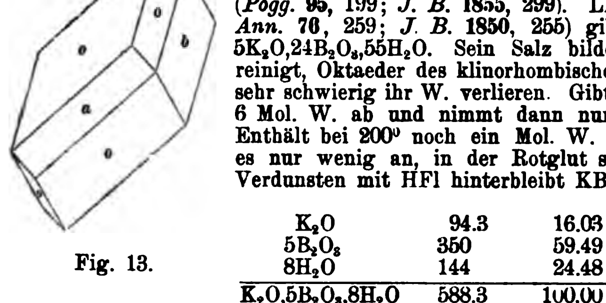


Fig. 13.

			LAURENT.	RAMMELSBERG.
K_2O	94.3	16.03	15.8–16.4	16.08
$5B_2O_3$	350	59.49		
$8H_2O$	144	24.48	26.6	24.66
$K_2O,5B_2O_3,8H_2O$	588.3	100.00		

f) $K_2O,6B_2O_3,10H_2O$. — Aus Lösungen, welche auf 1 Mol. K_2O 3, 4, 5 oder 6 Mol. B_2O_3 enthalten, kristallisiert nur b oder e aus. ATTERBERG. Kristallisiert nach LAURENT, wenn die Lsg. neutral ist oder Lackmus rötet. Sehr glänzende, luftbeständige Säulen. Rhombisch. Die Beschreibung bei LAURENT ist unklar. Es scheinen Kristalle zu sein, in denen die Pinakoide ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$ vorherrschen, mit Abstumpfung der Kanten der Kombination durch ein Prisma. Oben eine Pyramide. Zwillingsformen. — Bläut gerötetes Lackmus schwach. Löst sich wenig in k., ziemlich reichlich in sd. W. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* **67**, 215; *Ann.* **28**, 89).

			LAURENT.
K_2O.	94.3	13.58	14.0
$6B_2O_3$	420	60.49	60.8
$10H_2O_3$	180	25.93	25.2
$K_2O,6B_2O_3,10H_2O$	694.3	100.00	100.0

Wohl einerlei mit e. RAMMELSBERG.

C. *Einwirkungsprodukte von H_2O_2 auf KBO_3.* — a) Zu der h. Lsg. von 56 g KOH in 200 g W. werden 60 g H_3BO_3 gesetzt, bis auf lauwarme Temp. abgekühlt, und mit 110 ccm 30%igem H_2O_2 versetzt. Nach Zusatz von 300 ccm 94%igem A. fällt ein Oel aus, welches nach dem Absitzen von der Mutterlauge getrennt, in möglichst wenig k. W. gelöst und mit dem gleichen Vol. A. wiederum gefällt wird, worauf es nach einiger Zeit kristallinisch wird. Die noch ölhaltigen Kristalle werden mit k. W., A. u. Ae. gewaschen und an der Luft getrocknet. CHRISTENSEN (*Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Vorh.* **1904**, Nr. 6).

	CHRISTENSEN.
K_2O + dispon. O	27.74
K	32.87
BO_2	40.20

b) Verwendet man nur den fünften Teil KOH, HBO_3 und W. wie bei a, und 110 ccm H_2O_2 von 6%, und versetzt nach einigen Stunden mit dem gleichen Vol. A., so erstarrt das ausfallende Oel beim Umrühren im Laufe eines Tages. Reinigung wie bei a. Reaktionen analog denen des Na-Salzes (vgl. dieses). Da Verpuffung erst über 140° eintritt, so wird daraus geschlossen, daß die Verbindung kein Kristall-H_2O_2, sondern eine höhere Borsäure oder ein höheres Oxyd des Kaliums enthält. Die Zusammensetzung nähert sich einigermaßen der Formel $2KBO_3,KBO_4,5H_2O$ oder $3KBO_3,H_2O_2,4H_2O$, doch differiert der für H_2O gefundene Wert erheblich. CHRISTENSEN.

		CHRISTENSEN.
K	29.25	29.98
BO_2	32.25	—
O (disp.)	16.00	16.20
H_2O	22.50	14.93
$K_3B_3O_{15}H_{10}$	100.00	

D. *Borstickstoffkalium.* — BALMAIN's angebliches Borstickstoffkalium, durch Glühen von Borsäure mit Kaliumcyanid erhalten, ist Borstickstoff.

Kalium, Bor und Fluor (Schwefel).

A. *Borfluorkalium.* $KBFl_4$. — 1. $HBFl_4$ gibt mit wss. Lsgn. von Kaliumsalzen gallertartiges, dem K_2SiFl_6 gleichendes $KBFl_4$; beim Erwärmen l., beim Erkalten kristallisierend. Wss. Lsgn. von Metallborfluoriden geben mit alkohol. Kaliumacetat denselben Nd. — 2. Die Lsg. von 100.2 T. $KHCO_3$ und 61.8 T. kristallisierter Borsäure in überschüssiger wäßriger HFl liefert beim Abdampfen ausschließlich $KBFl_4$, mehr angewandte Borsäure bleibt in der Mutterlauge. BERZELIUS. $KHCO_3 + H_3BO_3 + 4HFl = KFl,BFl_3 + CO_2 + 4H_2O$. Rechn. 100.14 u. 62. — 3. Aus einem durch Erwärmen zersetzten Gemenge von Flußspath, Borsäure und HCl fällen Kaliumsalze $KBFl_4$. — 4. Wird durch Erwärmen von Borsäure mit K_2SiFl_6 und Behandeln mit K_2CO_3 erhalten. F. STOLBA (*C.-B.* **1872**, 395). — 5. Man erwärmt ein Gemenge von 156 g geschlämmtem Flußspath, 62 g krist. Borsäure und 420 cbcm HCl, 108 g wasserfreie Säure enthaltend, 2 bis 3 Stunden oder so lange das Volum des Flußspaths noch abnimmt, am Rückflußkühler, verdünnt mit dem halben Volum W. und vermischt das Filt[illegible] warm gesättigten Lsg. von KCl oder KNO_3. Der kristallini[illegible]

durch nicht zu langes Waschen, Pressen und Umkristallisieren aus heißem NH_3 gereinigt. STOLBA. — 6. Fügt man zu einer genügend konz. Lsg. von HFl Borsäure und darauf die berechnete Menge K_2CO_3, so erhält man das Salz als gallertartigen Nd., der sich auch beim Kochen nicht ändert. BRUGNATELLI u. MONTEMARTINI (*Gazz. chim.* 24, [1] 478).

Die aus heißer Lösung erhaltenen kleinen glänzenden Kristalle scheinen sechsseitige, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen zu sein. BERZELIUS. Dimorph. Durch Trocknen des gallertartigen Salzes bei 100° mikroskopische reguläre Kristalle. Durch langsames Verdunsten der Lsg. in der Kälte in rhombischen Kristallen erhältlich a : b : c = 2.7898 : 1 : 1.2830. Beobachtete Formen: (001), (100), (010), (011), (110), (102), (111), (122). Kleine, farblose, glänzende, durchsichtige Kristalle, prismatisch nach (100). Beobachtet: (001) : (011) = *52°4', (100) : (110) = *38°18', (010) : (011) = 37°56', (011) : (110) = 60°43', (001 : (111) = 64°12', (100) : (111) = 45°3', (010) : (111) = 56°2', (011) : (111) = 44°57', (110) : (111) = 25°47', (111) : (1̄11) = 67°52, (001) : (102) = 39°4', (100) : (102) = 50°56', (011) : (102) = 61°28', (110) : (102) = 60°21', (011) : (122) = 26°32', (111) : (122) = 18°27', (111) : (102) = 38°27'. Optische Achsenebene parallel 100. Diamantglanz. BRUGNATELLI u. MONTEMARTINI. — Das kalt gefällte Salz knirscht im feuchten Zustande wie Stärkemehl und bildet nach dem Trocknen ein weißes feines Pulver. — Spez. Gew. bei 20° 2.498 bis 2.524. STOLBA. Schmeckt schwach, etwas bitter. Neutral. BERZELIUS. S. unten. — Die nicht vollständig getrockneten Kristalle verknistern beim Erhitzen, entwickeln W. und $HBFl_4$, sie schmelzen vor dem Glühen zu einer wasserhellen M. und zersetzen sich bei anhaltender starker Hitze völlig in entweichendes BFl_3 und zurückbleibendes KFl. BERZELIUS. Die mit W. benetzten Kristalle färben am Platindrath die Bunsenflamme schön grün, dann grün und violett, endlich violett. STOLBA. — Die anfangs neutrale wss. Lsg. wird beim Stehen, rascher beim Verdünnen oder Erwärmen sauer, wobei das $KBFl_4$ ohne das Glas anzugreifen in KFl und $HBFl_4$ (Fluorborsäure? vergl. Bd. I, Abt. 2) zerfällt, welche sich beim Abdampfen wieder zu $KBFl_4$ vereinigen. STOLBA. H_2SO_4 zersetzt langsam und nur in der Wärme, BERZELIUS, sie entwickelt bei Ggw. von genug Borsäure alles Fl als BFl_3; auch Kieselsäure in chlorwasserstoffsaurer Lsg. und H_2SiFl_6 zersetzen. STOLBA. Wird nicht zersetzt durch wss. NH_3, KOH oder NaOH. BERZELIUS, wohl aber durch Schmelzen mit Alkalikarbonat in Fluorid und Borat, A. STROMEYER (*Ann.* 100, 82; *J. B.* 1856, 722), und zwar nach: $2KBFl_4 + 3Na_2CO_3 = 2KFl + 6NaFl + B_2O_3 + 3CO_2$, auf welche Reaktion sich ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Soda gründen läßt. STOLBA (*Chem. Ztg.* 17, *Rep.* 250). — Löst sich in 223 T. W. von 20° (in 70.4 T. kaltem W., BERZELIUS), in 15.94 T. von 100°, STOLBA; in NH_3, in Alkalihydroxyden oder Karbonaten nicht reichlicher, BERZELIUS; in einer Lsg. von NH_4Cl etwas reichlicher als in W., H. ROSE (*Pogg.* 80, 276), nicht in einer 20 %igen Kaliumacetatlösung. A. STROMEYER, und nicht in kaltem, H. ROSE, wenig in kochendem A. beim Erkalten kristallisierend. BERZELIUS (*Pogg.* 2, 118).

			BERZELIUS.	A. STROMEYER.	MARIGNAC.
K	39.14	31.03	31.07		
B	11	8.72			8.75
4F	76	60.25		60.06	58.35
KFl,BFl_3	126.14	100.00			

MARIGNAC (*Z. anal. Chem.* 1, 410; *J. B.* 1862, 569).

B. *Fluorborsaures Kalium.* — α) Geschmolzenes KFl löst wasserfreie Borsäure leicht im Verhältnis von 2 Mol. KFl auf 1 Mol. B_2O_3 und gesteht beim Erkalten zu einer porzellanartigen, zum Teil strahligen M., welche durch Schmelzen mit mehr Borsäure glasig, nicht mehr homogen wird. Die erstere M. ist leichter schmelzbar als ihre Bestandteile, sie löst sich, auch nach Stunden, kaum in kochendem A., ist wenig hygropskopisch, scheidet mit wenig W. keine Borsäure ab, wird durch viel Wasser zersetzt und ist vielleicht $B_2(OK)_2OFl_2$. —

β) Beim Schmelzen mit K_2CO_3 treibt sie ein Mol. CO_2 aus und wird zu einer strahlig-kristallinischen M., vielleicht indem das Salz $B(OK)_2Fl$ gebildet wird. $B_2(OK)_2OFl_2 + K_2CO_3 = CO_2 + 2B(OK)_2Fl$. H. Schiff (*Ann. Suppl.* **5**, 175, 228, 83). S. a. Band I, Abt. 2 und Natrium- fluorborat.

C. *Kaliumfluorperborat.* α) $K_4B_4Fl_4O_{11},H_2O$. — 1. Man löst B α) in wenig W. und fügt Wasserstoffperoxyd, (auf 1 T. von B α) 3—4 T. H_2O_2) und hierauf eine geringe Menge KOH hinzu und fällt mit A. Klebrige M., die beim Zerreiben in ein kristallinisches Pulver übergeht. Wird aus W., unter Zusatz einer geringen Menge H_2O_2 und 2—3 Tropfen KOH erneut mit A. ausgefällt, wobei zunächst wieder eine klebrige Substanz entsteht, welche zerrieben kristallinisch wird. — Kugeln oder Prismen des rhombischen Systems. In W. mit alk. Rk. ll. Die Lsg. entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen energisch O, das trockene Salz ist ziemlich beständig. Konz. H_2SO_4 entwickelt ozonhaltigen O, mit verd. H_2SO_4 bildet sich H_2O_2. Gibt mit $AgNO_3$ einen gelben Nd. des Ag-Salzes, der sich unter Entw. von O und Abscheidung von Ag zersetzt. — 2. Kann auch aus 1 Mol. in W. gelöstem $B(OK)_2Fl$ und 4 Mol. H_2O_2, Fällen mit A. und weiterer Behandlung wie bei 1 erhalten werden. Melikoff u. Lordkipanidze (*Ber.* **32**, (1899) 3349).

			Melikoff u. Lordkipanidze.		
K_2O	40.01	40.11	39.77	40.02	39.7
B	9.36	9.46			9.26
O(act.)	17.02	17.20	17.14	17.34	17.13

β) $K.O.O.B(Fl).O.O.B(Fl)O.K,1^1/_2H_2O$. — Fluorborsaures Kalium B α) wird in 4 T. 8%igem Wasserstoffperoxyd gelöst. Hierauf wird Alkohol zugefügt; es scheidet sich als klebrige, allmählich kristallinisch erstarrende Masse aus. Petrenko (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 37; *C.-B.* **1902**, I, 1191). — Entsteht auch mit nur einem Mol. Kristallwasser, durch Behandeln von C α) mit Wasserstoffperoxyd, dann mit Alkohol. Melikoff u. Lordkipanidze (*Ber.* **32**, (1899) 3510).

		Melikoff u. Lordkipanidze.		
K_2O	73.3	37.67		37.56
B_2O_3	8.73		8.96	
2O(act.)	19.08	18.96		18.8

D. *Phosphorborsaures Kalium.* — Durch Erhitzen von Kaliumphosphat mit Borsäure scheint ein phosphorbors. Salz zu entstehen. Prinvault (*Ber.* **5**, 435).

Kalium und Kohlenstoff.

A. *Acetylenkalium.* C_2K_2. — Durch Dissoziation von Kaliumacetylid-Acetylen, vgl. B. Moissan (*Compt. rend.* **127**, 917). — Schmelzendes Kalium entflammt in Acetylen mit Explosion, Abscheidung von Kohle und Bildung von Acetylenkalium, welches durch W. unter Entw. von Acetylen zersetzt wird. Aethylen verwandelt bei Dunkelrotglut unter Entw. von H einen Teil des K in dieselbe Verbindung. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 188; *J. B.* **1866**, 514). — Wird Kohle mit Kalium einer derartigen Glühhitze ausgesetzt, daß Kalium verdampfen müßte, so braust das erhaltene Prod. mit W. auf. H. Davy. Die schwarze M., welche bei der Bereitung des Kaliums nach S. 4 übergeht, ist nach Berzelius Kohlenstoffkalium.

B. *Kaliumacetylid-Acetylen.* — 1. Man sättigt eine Lsg. von K in fl. NH_3 bei —40° mit Acetylen, wobei die blaue Lsg. unter Entw. von C_2H_4 farblos wird, und läßt entweder NH_3 verdunsten oder kühlt auf —60° ab. 2. Man behandelt Kaliumhydrid (vgl. S. 11) mit Acetylen. Die Rk. bei Anwesenheit einer Spur W. schon bei —80° vor sich, sonst erst bei

MOISSAN (*Compt. rend.* **137**, (1903) 463). — Sehr schön kristallisierte, rhomboedrische, seidenglänzende Blättchen, ähnlich der Borsäure. Entzündet sich unter starker Lichterscheinung in Cl und liefert dabei HCl und Kohlenstoff. Reagiert mit SO_2 in der Kälte, mit CO_2 bei gelindem Erhitzen unter heftigem Erglühen. Beim Erwärmen im Vakuum entsteht K_2C_2 (s. S. 153). MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, 915).

		MOISSAN. 1.	2.
C	37.50	37.10	36.98
K	60.93	61.18	61.03
H	1.57	—	—
C_2K_2,C_2H_2	100.00		

C. *Carbonyl-Kalium.* KCO. — (Nicht identisch mit dem bei der Darstellung des metallischen Kaliums entstehendem Hexaoxybenzolkalium, $K_6C_6O_6$.) Man leitet CO bei —50° in eine Lsg. von K in NH_3 ein, bis die Farbe über blau in weißrosa übergegangen ist und verdunstet das überschüssige NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur. Gelatinöser Nd., trocken pulverig, von weißrosa Farbe; wird beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr dunkler. Detoniert bei 100°, bei Zutritt von Luft oder eines Tropfens W. schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von K_2CO_3, Kaliumoxyd und Kohlenstoff. Wird von Wasserdampf braun gefärbt. Beim Aufbewahren über W. zerfließt es zu einer Lsg. von brauner Farbe. JOANNIS (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1518).

		JOANNIS.	
CO	41.73	41.03	41.24
K	58.27	58.97	58.76
KCO	100.00	100.00	100.00

D. *Kohlensaures Kalium.* — Bildung aus K und CO_2 vgl. Bd. I, Abt. 2. — Gepulvertes KOH erhitzt sich beim Zusammenpressen mit starrem CO_2, CHANNING (*Ann.* **56**, 161); aus kohlendioxydhaltiger Luft nehmen festes und gelöstes KOH das CO_2 auf, bis zur B. von $KHCO_3$. —

a) K_2CO_3. — *Basisch kohlens. Kali. Alkali vegetabile fixum.* — *Darstellung.* 1. *Aus organischen Kaliumsalzen durch Glühen*, daher I. aus *Holzasche.* Diese enthält von löslichen Salzen hauptsächlich Kaliumkarbonat, -sulfat, -chlorid, -silikat und kleinere Mengen von Natriumsalzen. Die Asche anderer Pflanzenteile, vorzüglich die der Samen, enthält auch Alkaliphosphat. Wie Holzasche dienen auch die Asche von Sonnenblumenstengeln, vom Kaff des Getreides, HAZARD (*Arch. Pharm.* [2] **1**, 65), die Asche der Weinreben (*Techn. J. B.* **1859**, 175) u. a. zur Potaschefabrikation. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **70**, 85; *Techn. J. B.* **1857**, 123) empfahl die übrigens natriumreiche Asche der Wucherblumen. — Man verdampft die durch Auslaugen der Asche mit W. gewonnene Lsg. in eisernen Pfannen entweder zur Trocknis oder bis sie beim Erkalten zur braunen Kristallmasse von wasserhaltigem K_2CO_3 erstarrt und erhitzt den Rückstand oder die durch Abtropfen gereinigte Kristallmasse in Flammöfen zum Glühen, bis das W. verjagt und die organische Substanz verbrannt ist. So erhält man die *gebrannte* oder *calcinierte Potasche, Cineres clavellati*, welche in ihrem löslichem Anteil außer Karbonat, viel Chlorid, Sulfat und Silikat, häufig auch Sulfid und daraus durch Oxydation entstandenes Thiosulfat des Kaliums enthält. Sie enthält ferner Natriumsalze, BERTHIER, Spuren von Kaliummanganat, welches ihr eine bläuliche Farbe erteilt, aber bei der Reinigung durch Berührung mit organischen Substanzen meist zerstört wird, Kaliumphospat, v. KOBELL (*Kastn. Arch.* **8**, 222), HERMANN (*J. prakt. Chem.* **22**, 24), und CuO, SARZEAUD (*J. Pharm.* **18**, 656). PREUSS (*Ann.* **34**, 239) fand in der Potasche Jod (vgl. Jod, Vorkommen). Die amerikanische Steinasche, welche durch Auslaugen unter Zusatz von Aetzkalk, Abdampfen bis zum Erstarren und Ausgießen dargestellt ist, enthält viel KOH.

Reinigung. KOH und Kaliumsulfid werden, wo sie in größerer Menge vorhanden, durch Schmelzen mit Sägespänen im Flammofen in Karbonat verwandelt. G. LUNGE (*Dingl.* **182**, 193; *Techn. J. B.* **166**, 215). — Durch

Auflösen der calcinierten Potasche in 2 T. sd. W., Filtrieren, Einengen und mehrtägiges Hinstellen erhält man eine Kristallisation von Sulfat, nach dessen Entfernung die auf etwa 1.43 spez. Gew. oder bis zur starken Salzhaut eingekochte Flüssigkeit reineres Kaliumkarbonat anschießen läßt. Man läßt dieses abtropfen, befreit es durch sehr wenig k. W. von der anhängenden Mutterlauge, in welcher neben vielem Karbonat vorzüglich Chlorid und Silikat verbleiben, und entwässert die Kristalle durch Erhitzen in Kesseln von Eisen, Silber oder Platin bis zum anfangenden Glühen. *Gereinigte Potasche, Kali carbonicum depuratum.* Ausziehen der käuflichen Potasche mit 0.6 T. k. W. ist weniger vorteilhaft, da viel Karbonat und doch nicht alles Sulfat im Rückstande bleibt. Die von Mayer (*Pogg.* **46**, 651) zuerst angewandte Kristallisation des Kaliumkarbonats liefert ein reineres Produkt als das Abdampfen, bei welchem alles Kaliumchlorid und Kaliumsilikat bei dem Karbonat bleiben.

Die gereinigte Potasche enthält noch wechselnde Mengen Kaliumchlorid, Kieselsäure und Kaliumsilikat, Natriumsalze und Kaliumsulfat, welche jedoch durch die angegebene Methode der Reinigung ganz oder fast ganz entfernt sein können. Die Kieselsäure bleibt zum Teil beim Auflösen in W. zurück, ein anderer, oft großer Teil löst sich als Kaliumsilikat. Zur Abscheidung derselben trägt man in die Lsg. während des Eindampfens Stücke von käuflichem Ammoniumkarbonat und beseitigt die beim Wiederaufnehmen mit W. ungelöst gebliebene Kieselsäure. H. Wurtz (*Chem. Gaz.* **1852**, 203; *J. B.* **1852**, 357). Rieckher (*N. Jahrb. Pharm.* **18**, 67; *Techn. J. B.* **1863**, 282). Artus (*J. prakt. Chem.* **15**, 124) entfernt die Kieselsäure durch Auflösen der Potasche in 1 T. W., 24-stündiges Hinstellen mit 1/4 Kohle und Filtrieren.

Bei der Umwandlung der gereinigten Potasche in $KHCO_3$ werden die fremden Bestandteile abgeschieden, namentlich wird SiO_2 gefällt, KCl und Na-Salze bleiben gelöst oder können durch Decken entfernt werden. Die Zersetzung des $KHCO_3$ in der Hitze liefert dann das reinste K_2CO_3 des Handels, wobei das entweichende CO_2 wieder benutzt werden kann.

II. *Aus Schlempekohle.* Melasse wird entzuckert oder auf Spiritus verarbeitet und die zurückbleibende Schlempe nach Neutralisation mit $CaCO_3$ oder $BaCO_3$, Crespel u. Bocquet (*Monit. scient.* **1870**, 24; *Techn. J. B.* **1870**, 211) oder dem Klärschlamm oder Zuckerfabriken (*Ber.* **6**, 156) und Entfernung des Nd. zunächst in eisernen Pfannen auf 38—70° B., dann in Calcinieröfen und schließlich unter Zutritt der Luft so weit erhitzt, daß die organische Substanz zerstört wird. Dabei ist zu hohe Temperatur, welche Reduktion des Sulfats zu Sulfid verursachen würde, zu vermeiden. Bez. der Arbeitsweise und der Apparate, Ducastel (*Dingl.* **141**, 240), Sauerwein (*Dingl.* **170**, 315), Porion (ebendort **188**, 23), Fischer (ebendort **218**, 488), Landolt u. Stahlschmidt (ebendort **215**, 217), Werotte (ebendort **212**, 196), Siemens (ebendort **229**, 158), Gontard (*D. R.-P.* 17935), Schwager (*D. R.-P.* 61336).

Um den Stickstoff der Schlempe zu gewinnen, unterwirft man sie auch der trockenen Destillation, wobei NH_3, Trimethylamin und Methylalkohol übergehen: Verfahren von Vincent (vgl. Wagner *Dingl.* **220**, 270), oder destilliert unter Zusatz von KOH, Zuckerfabrik Waghäusel (*D. R.-P.* 15702), oder mit überhitztem Dampf, Zwillinger (*D. R.-P.* 38419).

Die Verarbeitung der weißen, gemahlenen Schlempekohle (Salin) auf Potasche erfolgt durch systematisches Auslaugen und Verdampfen, wobei in der Hauptsache K_2SO_4 (und KCl), welche in die Potaschefabrikation nach Leblanc gehen (s. u. 2 a) entfernt werden. Darauf scheidet sich Na_2CO_3, ev. in Verbindung mit K_2CO_3 aus, worauf die letzte verdampfte Mutterlauge nach dem Calcinieren von Fe_2O_3 rotgefärbte halbraffinierte Potasche liefert. Dieselbe wird in wenig W. gelöst, die Lsg. auf 49—50° B gebracht, worauf beim Erkalten K_2SO_4 und Na_3CO_3 auskristallisieren und die davon abgezogene und verdampfte Lauge raffin. Potasche mit durchschnittlich 91.5 % K_2CO_3 ergibt. Aeltere Literatur über die Verarbeitung der Schlempekohle: Payen (*Dingl.* **123**, 143). [illegible] ...nkberg (A. W Hofmann's Bericht über die Entw. de [illegible] ...hreibung:

GREIF (*Chem. Ztg.* **1890**, 1440, 1504, 1585). Daselbst auch Analysen über die Zusammensetzung roher und raffinierter Schlempekohlenpotaschen.

Neuere Raffinationsverfahren für Rübenpotasche: Man vermischt nur wenig eingedickte Abfallauge mit schwach geglühtem Al_2O_3 und gewinnt aus den entweichenden Gasen zuerst NH_3 (s. o.), während man aus den gebildeten Aluminaten mittels CO_2 Karbonat ausscheidet. W. u. H. PATAKY (*D. R.-P.* 86400). — Ein weiteres Verfahren [WASCHÉ, LOCOGE u. Co. (*D. R.-P.* 77182)] besteht darin, daß dieselbe mit einer gesättigten Lsg. von K_2SO_4 ausgelaugt wird, wobei K_2SO_4 in den Rückstand geht.

Zur Reinigung von Natriumsalzen wird der wss. Auszug der Rübenpotasche mit $Ca(OH)_2$ ätzend gemacht und dann zur Abscheidung des K_2SO_4 und KCl bis auf 50° B. eingedampft; zu der Mutterlauge wird so viel einer konz. Lsg. von K_2CO_3 zugesetzt, daß sich das Doppelsalz $KNaCO_3$ bilden kann, GRAFF (*D. R.-P.* 88003). Nach starkem Eindampfen der Mutterlauge kann KOH mit A. extrahiert werden. GRAFF (*D. R.-P.* 91730). — Ueber Potasche aus Weinschlempe s. BILLET (*Gén. industr.* 2, 222; *Techn. J. B.* **1859**, 176).

III. *Aus dem Schweisse der Schafwolle.* (*Suint*). Man verdampft die durch Auslaugen der Schweißwolle mit W. gewonnene braune klare Lsg. zur Trocknis, calciniert den Rückstand, laugt mit W. aus und verfährt so, wie bei der Bearbeitung der Schlempekohle. (Vgl. II.) — 2. Man hält Wollschweiß in heißem, hochsiedendem Petroleum in Lsg., bis sich die Eiweißkörper und die Kaliumverbindungen niedergeschlagen haben und verascht die abgesetzte M. VULTÉ (*Amer. Pat.* 559826). — Die so gewonnene Potasche enthält gegen 84 % K_2CO_3, nach MAUMENÉ u. ROGELET (*Bull. soc. chim.* [2] **4**, 472; *Techn. J. B.* **1865**, 295) kein, nach JACQUELAIN (*Bull. soc. d'encour.* **1865**, 573; *Techn. J. B.* **1865**, 295; BALARD (*Bull. soc. d'encour.* **1866**, 467; *Techn. J. B.* **1867**, 236) und CLOËZ (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 23; *Techn. J. B.* **1869**, 241), (auch nach KRAUTS Erfahrungen) einige % Natriumsalz. Sie unterscheidet sich dadurch vorteilhaft von der nach II. gewonnenen, daß sie viel weniger Natriumsalze enthält. S. MAUMENÉ u. ROGELET (*Répert. chim. appl.* **2**, 133; *Techn. J. B.* **1860**, 199), A. W. HOFMANN (*Reports by the Juries*, London **1863**, 41); *Techn. J. B.* **1863**, 275), CHANDELON (*Monit. scient.* **1864**, 267; *Techn. J. B.* **1864**, 200), ANDERSON (*Beil. zur schles. landwirtsch. Zeitung* **1865**, Nr. 41; *Techn. J. B.* **1865**, 292), FISCHER (*Dingl. J.* **218**, 484), FLECKEL (*Ber.* **13**, 2397).

IV. *Aus saurem weinsauren Kalium.* Man verkohlt gereinigten Weinstein durch schwaches Glühen in einem eisernen Tiegel, laugt die Kohle mit h. W. aus, überläßt das Filtrat zur Ausscheidung des $CaCO_3$ einige Tage sich selbst, filtriert wieder, verdampft in Gefäßen aus Eisen, Silber oder Platin zur Trocknis, übergießt den Rückstand mit 3 T. k. W., dekantiert nach 3 Tagen vom Ungelösten und verdampft zur Trocknis. *Weinsteinsalz, Sal Tartari* oder *Kali carbonicum e tartaro.* Roher Weinstein liefert ein Weinsteinsalz, welches KCN enthält. Auch käuflicher gereinigter Weinstein bedarf einer weiteren Reinigung, entweder durch Waschen mit k. W., WACKENRODER, oder durch Umkristallisieren aus kochendem. Auch kann man ihm durch Auskochen mit salzsäurehaltigem W. das Calciumtartrat entziehen. STÜRENBERG u. DULK (*N. Br. Arch.* **20**, 60). Beim Glühen im irdenen Tiegel wird Kaliumsilikat erzeugt, was WACKENRODER durch Ausstreichen des Tiegels mit Stärkemehl und Gummischleim vermeidet. — STAS (*Atomgew. u. Proport.* 340) digeriert gepulverten Weinstein mit W., welches 5 % HCl enthält, wäscht, trocknet, um die Kieselsäure unlöslich zu machen und entfernt Natriumsalze durch Umkristallisieren. Der so gereinigte Weinstein wird im Silbertiegel verkohlt.

Um hierbei die Hälfte der Weinsäure zu gewinnen, digeriert WITTSTEIN (*Repert.* [3] 2, 313; *J. B.* **1849**, 306) 30 T. Weinstein mit 6 T. $Ca(OH)_2$ und 90 W., und erhält außer Calciumtartrat neutrales Kaliumtartrat, welches nur eine Spur Ca enthält, und durch Verkohlen K_2CO_3 liefert. GATTY (*Dingl.* **120**, 65; *J. B.* **1851**, 689) zersetzt auch das neutrale Kaliumtartrat durch Kalkmilch und CO_2, R. WAGNER (*Techn. J. B.* **1861**, 206) durch $Ba(OH)_2$ und CO_2. BLOCH (*Compt. rend.* **40**, 264, *Techn. J. B.* **1855**, 75) fällt aus dem durch Kochen mit Kreide erzeugten neutralen Kaliumtartrat nach dem Ansäuern mit HNO_3 das Chlor durch $AgNO_3$, verdampft, verkohlt und zersetzt das in der Kohle vorhandene KCN durch Besprengen der glühenden M. mit W.

Das so bereitete K_2CO_3 enthält häufig Spuren von KCl, CaO, MgO und

iO₂, Wackenroder (*Ann.* **24**, 17), nach Kobell u. A. Vogel (*Ber.* **1**, 15; *J. B.* **1868**, 194) auch etwas Kaliumphosphat. Ca löst sich zum Teil durch ermittlung des K_2CO_3 in W. und scheidet sich beim längeren Stehen als kristallinisches aCO_3 ab. — Das KCl entfernt Gräger (*J. prakt. Chem.* **96**, 168; *Techn. J. B.* **1865**, 299) urch Zusatz von Ag_2CO_3, wobei aber nach Wittstein (*Pharm. Viertelj.* **15**, 410; *Techn.* . *B.* **1867**, 240) Ag in Lsg. geht, welches durch wiederholtes Erwärmen derselben teileise, aber nicht ganz gefällt wird. — Auch das nach Stas dargestellte Weinsteinsalz ıthält noch Spuren von SiO_2,Al_2O_3 und Fe_2O_3. —

In ähnlicher Weise wie aus Weinstein wird K_2CO_3 durch Verkohlen und Auslaugen on *Kaliumacetat*, Dulk u. Gruber, Wackenroder, oder von *saurem Kaliumoxalat*, Duflos V. *Br. Arch.* **23**, 305), erhalten.

2. *Aus Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium.* a) *Nach* Leblanc. ezüglich der chemischen Vorgänge s. u. Na_2CO_3. Das K_2SO_4 wird aus Cl und K_2SO_4 dargestellt oder das bei der Verarbeitung der Schlempeohle (s. S. 154) oder bei der Jodfabrikation (s. Bd. I, Abt. 1) als Nebenprod. ewonnene benutzt. Die Schmelzung erfolgt im Hand- oder Drehofen. Die ei etwa 30° erhaltenen Laugen sind 22—30° B. stark und enthalten im iter 250—300 g K_2CO_3 (KOH mit eingerechnet) sowie 3—15 g K_2SO_4, —10 g K_2S und 3—8 g KCl. Sie werden entweder direkt verdampft und alciniert, wobei eine Potasche erhalten wird, welche durch Zersetzung es Ferrocyans und gelöstes FeS gelb gefärbt ist (mit 85—92 % K_2CO_3 nd 10—12 % K_2SO_4). Dieselbe wird mit W. ausgelaugt, die Lauge von 0—52° B. abgekühlt und geklärt, wobei sich auch der größte Teil des ulfates abscheidet. Durch Calcinieren der klaren Lauge erhält man K_2CO_3 on 95—98 %. — Oder man karbonisiert die Rohlauge (setzt auch wohl $KHCO_3$ in berechneter Menge hinzu), oxydiert ev. K_2S durch Einblasen on Luft, klärt die Lauge und verdampft. Bei 55° B. hat sich fast die esamtmenge des Sulfats und $K_4Fe(CN)_6$ abgeschieden, worauf in der Värme calciniert wird. Ev. muß auch hier das erste Prod., wie oben erähnt, gereinigt werden. Vgl. Pfeiffer (*Kaliindustrie* **1887**, 418), Bleigel *Dingl.* **233**, 53, 145).

Verwendet man statt K_2SO_4 aus Abraumsalzen gewonnenes *Kalium-Magnesiumsulfat* elches noch gegen 20 % $MgSO_4$ enthält, so ist das K_2CO_3 aus dem Glühprod. leichter uszulaugen. Balard (*Bull. soc. d'encourag.* **1865**, 570). S. auch Clemm (*Bull. soc. chim.*] **1**, 297; *Techn. J. B.* **1864**, 256), G. Lunge (*Dingl.* **182**, 388; *Techn. J. B.* **1866**, 216). gl. auch Precht (*Engl. P.* (1885) 6644). Eine Sammlung von Vorschlägen zur Umwandng von KCl in K_2CO_3: *Techn. J. B.* **1864**, 197. Erschwert wird das Arbeiten nach eblanc durch die größere Flüchtigkeit der Verbb. bei höheren Temperaturen und die hwerlöslichkeit des K_2SO_4 in konz. Lsgg. von K_2CO_3.

b) *Aus KCl und $MgCO_3$*: Nach Engel (*D. R.-P.* 15218) reagiert KCl nd $MgCO_3$ bei Ggw. von W. mit CO_2 nach: $3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 + H_2O = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2$. Das unl. Doppelsalz wird vom $MgCl_2$ getrennt und it W. erhitzt: $2MgKH(CO_3)_2 = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Man filtriert, ampft ab und führt $MgCO_3$ und CO_2 in den Betrieb zurück. — Die Zergung geschieht besser unter $^1/_2$ Atm. Druck bei einer Temperatur, die ber 115° liegt, um dichtes, leichter filtrierbares $MgCO_3$ zu erhalten und as Entstehen von Bikarbonaten zu vermeiden (*D. R.-P.* 50786). Ueber as Auswaschen des Doppelsalzes s. *D. R.-P.* 55182, über die Wiederewinnung des unzersetzten KCl: *D. R.-P.* 57721. — Verbesserungen des erfahrens: *D. R.-P.* 141808, 143408, 143409, 144742, 155007.

Nach *D. R.-P.* 37060 soll erst *Magnesiumammoniumkarbonat* hergestellt und dieses ırch ein lösl. Kaliumsalz umgesetzt werden.

c) Bei einem dem Solvayprozeß ähnlichen Verfahren leitet man in eine Mischung von T. *Trimethylamin* und 1 T. *KCl* bis zur Sättigung CO_2 ein, wobei saures Karbonat auslt, das dann weiter verarbeitet wird. Aktiengesellschaft Croix (*Dingl.* **234**, 304); üller (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 379).

d) *Aus K_2SO_4 und N* [illegible] sättigte Lsgg. on K_2SO_4 und Na_2CO_3 [illegible] Glaubersalz

abscheidet. Die kaliumkarbonathaltige Mutterlauge wird wieder mit Na_2CO_3 und K_2SO_4 gesättigt und das Verfahren wiederholt, bis sie genügend mit K_2CO_3 angereichert ist. DUPRÉ (*D. R.-P.* 47037). Mit Vorteil benutzt man bei diesem Verfahren statt des K_2SO_4 *Kaliumnatriumsulfat*, welches bei $1^1/_2$—2 Atm. Druck aus Sylvinit und Glaubersalz gewonnen wird. DUPRÉ (*D. R.-P.* 52163, 58826).

e) Man setzt K_2SO_4 (welches aus Staßfurter Rohsalzen gewonnen wird und Na_2SO_4 enthält) mit Baryumsulfid um, filtriert das $BaSO_4$ ab, verdampft die Lsg. auf 20° B. und behandelt sie mit CO_2, wobei H_2S entweicht und $NaHCO_3$ ausgeschieden wird, während in der Lauge $KHCO_3$ verbleibt, welches durch Verdampfen in K_2CO_3 übergeführt wird. $BaSO_4$, H_2S und CO_2 gehen in dem Prozeß zurück. Chem. Fabrik Bukau (*D. R.-P.* 57707).

f) Löst man in kohlensäurehaltigem W. 5% K_2SO_4, fügt 7% gefälltes $CaCO_3$ hinzu und schüttelt einige Stunden, so enthält die Lsg. schwefelsäurefreies K_2CO_3. L. SMITH (*Chem. N.* 27, 316; *Bull soc. chim.* [2] 21, 41).

f) Durch Umsetzung von aus Kainit gewonnenem Kaliumsulfat mit Witherit. JANNASCH (*D. R.-P.* 51224).

g) Man setzt zu einer heißen konzentrierten Lösung gleicher Moleküle Kaliumsulfat und Kaliumbichromat soviel Kalkmilch, daß die Schwefelsäure aus der Lösung entfernt wird, trennt das Calciumsulfat von der Chromatlösung, dampft diese bis zur Sättigung bei 35—40° ein und zerlegt sie mit Kohlendioxyd zu Bikarbonat und Bichromat, von welchen das letztere ausfällt. Die Reinigung des Kaliumkarbonates von noch anhaftendem Chromat geschieht durch wiederholtes Eindampfen und Sättigen mit Kohlendioxyd; an Stelle von Kaliumsulfat können auch Schönit, Kainit, Sylvinit etc. verwendet werden. RÖMER (*D. R.-P.* 66533, 67320).

3. *Aus anderen Kaliumsalzen.* a) *Aus salpetersaurem Kalium.* Durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle gewonnenes K_2CO_3 ist das *Nitrum fixum.* WACKENRODER trägt in schmelzenden Salpeter Kohlenpulver, bis es kein Verpuffen mehr bewirkt, oder trägt ein Gemenge von 3 T. Salpeter und 1 T. Kohlenpulver in einen glühenden Tiegel ein. RIEGEL (*N. Jahrb. Pharm.* 3, 263; *J. B.* 1855, 332) und ZINKEISEN (*Zeitschr. Pharm.* 1856, 65) nehmen durch Auskochen mit salzsaurem W. gereinigte Kohle, ersterer $^2/_3$, letzterer $^3/_{16}$ vom Salpeter. Nach dem Verpuffen ist noch $^1/_4$ Stunde zu glühen. Das *Nitrum fixum* enthält etwas Nitrit, Silikat und Cyanid des K außerdem die Verunreinigungen des Salpeters. — Durch Verpuffen von 2 T. Weinstein mit 1 T Salpeter wird der schwarze Fluß, ein Gemenge von K_2CO_3 und Kohle erhalten, welchem W das erstere entzieht. Entzündet man das Gemenge durch einen glühenden Draht, ohne nachher noch zu glühen, so enthält die Masse KNO_2, trägt man allmählich in einen glühenden Tiegel ein, so entsteht KCN WACKENRODER. W. ENGELHARDT und W. WICKE (*Ann.* 94, 43; *J. B* 1855, 332) fanden kein Cyanid, letzterer aber Cyanat, welches beim Besprengen des Glührückstandes mit W. Entw. von NH_3 bewirkt — Ein Gemenge gleicher Teile Salpeter und Weinstein liefert beim Verpuffen den *weissen Fluss*, welcher außer Karbonat noch Nitrat und Nitrit enthält.

b) Leitet man in eine alkoh. Lsg. von Kaliumacetat CO_2, so fällt ein Gemenge von K_2CO_3 und $KHCO_3$ aus, welches ausgepreßt und geglüht wird. LANDMANN (*Pogg. Ann.* 46, 650).

c) Andere Verfahren sind den für Na_2CO_3 angegebenen entsprechend. S. d. Art.

4. *Aus Feldspat und anderen Silikaten.* Man glüht ein aus 100 T. fein geschlämmtem Feldspat und 140—188 T. CaO bereitetes inniges Gemenge bis zur Silikatbildung, zerkleinert und kocht 2—4 Stunden mit Wasser unter 8 Atmosphären Druck aus. Die gewonnene Lsg. setzt beim Abdampfen $Al(OH)_3$ und hydrat. SiO_2 ab, die entfernt werden, worauf bei genügender Konz. zuerst Na_2CO_3 sodann K_2CO_3 auskristallisiert. Ausbeute 9—10 T. Kali für 100 T. Feldspat E. MEYER (*Dingl.* 143, 274; *J B.* 1857, 623). A. HACK (*Verhandl. niederösterr. Gewerbever.* 1859, 230; *Techn. J. B.* 1859, 176). — Man erhitzt ein feingepulvertes Gemenge von Feldspat, Flußspat und $CaCO_3$ im Flammofen bis zur Frittung, laugt mit h W. aus, leitet CO_2 ein, wodurch Kieselsäure ausgeschieden wird, WARD (*Dingl.* 150, 317; *Techn. J. B.* 1858, 150). S. über dieses Vert : A. W. HOFMANN (*Monit. scient.* 1864, 102; *Techn. J. B.* 1864, 198), ferner: DULLO (*Deutsche Industriezeit.* 1865, 65; *Techn. J. B.* 1865, 291), welchem es nicht gelang, so alles Alkali auszuziehen. — Der bei MEYER's und der bei WARD's Verfahren bleibende Rückstand dient nach dem Brennen als Zement.

5. *Auf elektrolytischem Wege.* Die Anode taucht in KCl-, die Kathode in K_2CO_3-Lsg. Der ersteren wird kontinuierlich eine frische Kaliumchloridlösung zugeführt, während an der Kathode CO_2 eingeleitet wird. An der Anode entweicht Cl. SPILKER u. LÖWE (*D. R.-P.* 52172). Bez. anderer Verfahren siehe unter „Elektrolytisches Verhalten der Chloride" bei HCl (Bd. I, Abt. 1) und bei NaCl (Bd. II, 1. Abt.).

α) Wasserfreies. — Feste weiße Masse von etwa 2.264 KARSTEN, 2.267 FILHOL, 2.29 CLARKE, SCHRÖDER (*Ber.* **11**, (1878), 2017); 2.3 bei 0°, 2.2 (2.00 FERD. BRAUN) spez. Gew. beim Schmelzpunkte. QUINCKE (*Pogg.* **135**, 642; *J. B.* **1868**, 20). Spez. Gew. bei 800—1000°: 1.900 − 0.00046 (t − 900). BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350). — Schmilzt bei 1200°, QUINCKE, bei 878.6°. V. MEYER, RIDDLE und LAMB (*Ber.* **27**, 3140). 834° CARNELLEY; 885° LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300. 880° RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 62).

Spez. Wärme des festen Salzes zwischen 23—29° 0.21623, REGNAULT, zwischen 17 und 47° 0.200, KOPP, d. i. 29.81 resp. 28.43 für das Molekül.

Verdampft in der Weißglühhitze, im heißesten Teil der Bunsenflamme 3.23, BUNSEN, 3.61, NORTON u. ROTH (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155), mal so schnell, als die gleiche Menge Natriumchlorid. Kann im Vakuum bei 1000° vollständig verflüchtigt werden. Es zeigt hierbei folgenden Dissoziationsdruck:

Temp. in °	730	790	810	890	960	970	1000	1090
Druck in mm	0	0.5	1	3	5	9	12	17

LEBEAU (*Compt. rend.* **137**, 1256). Spez. Wärme des festen Salzes bei 23—99° 0.21623, REGNAULT, 0.20° zwischen 17 und 47°, KOPP, d. h. 29.81 resp. 28.43 für das Molekül.

Verliert beim Glühen im verschlossenen Platintiegel bei Gelbglut 0,50% an Gewicht, weil etwas CO_2 entweicht, welches bei niedrigerer Temp. wieder aufgenommen wird. SCHEERER (*Ann.* **116**, 149; *J. B.* **1860**, 116). In der wäßrigen Lösung des Rückstandes ist KOH, aber kein Kaliumperoxyd nachweisbar. Zusatz von CuO vermehrt den Gewichtsverlust beim Glühen. KRAUT. — Bleibt bei Rotglut in einer Atmosphäre von CO_2 unverändert, in einer solchen von N findet teilweise Bildung von Oxyd und Hydroxyd statt, in H ist die Umwandlung noch stärker. DITTMAR (*Trans. R. Soc. of Edinburgh* **35**, [2] 429). Wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut teilweise in Hydroxyd verwandelt. DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 730).

Wird in der Glühhitze durch Wasserdampf in KOH und CO_2 zersetzt, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, durch CO nicht verändert. STAMMER. Beim Weißglühen mit 2 At. Kohle entstehen CO und K, beim Glühen mit Si Kohle, CO und Kaliumsilikat. P wirkt ähnlich wie auf Na_2CO_3, aber zersetzt schon bei kleinerer Menge das K_2CO_3 gänzlich. DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 110). Gibt mit Schwefeldioxyd bei Rotglut Sulfat und Sulfid. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298). Schmeckt sehr alkalisch, aber nur wenig ätzend; reagiert stark alkalisch. Zers. durch Borstickstoff s. diesen, Verh. gegen flüssige wasserfreie HCl s. diese.

			VAUQUELIN.	LONGCHAMP.	URE.	DALTON.
K_2O	94.26	68.18	67	67.59	68.6	68.9
CO_2	44	31.82	33	32.41	31.4	31.1
K_2CO_3	138.26	100.00	100	100.00	100.0	100.0

β) Wasserhaltiges. 1) K_2CO_3,H_2O. — Bleibt beim Erhitzen von 2. auf 100° als verwitterte M., welche bei 130—135° langsam alles W. verliert. J. J. POHL (*Ber. Wien. Akad.* **41**, 630; *J. B.* **1860**, 115). Man dampft eine möglichst konz. Lsg. bei gelindem Feuer unter gutem Umrühren solange ein, bis eine beinahe trocken erscheinende M. restiert. Kleine, weiche Kristalle. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.*) 115988. — Konz. Kaliumkarbonatlösung hält bei 104° eingetrocknet 2 Mol., bei 118° noch 11.6% oder 1 Mol. (Rechn. 11.51), bei 133—136° noch 0,8—0.5% W. zurück. MULDER.

2) $2K_2CO_3,3H_2O$. — Schießt aus der konz. wss. Lsg. des K_2CO_3 bei längerem Stehen an, nach STÄDELER (*Ann.* **133**, 371; *J. B.* **1865**, 164) in größeren Kristallen namentlich nach Zusatz von KOH. Glasglänzende, nicht selten zolllange Kristalle des monoklinen Systems. Die beiden Hemipyramiden P (u) und −P (o) nebst Abstumpfung der Mittelkanten durch ∞P (p), der orthodiagonalen Polkanten durch P∞ (q), der hinteren klinodiagonalen Polkante durch P∞

der orthodiagonalen Mittelecke durch ∞P∞̀ (b). — u : u (klinodiag. Polkante) = *106°0′ o : o (ebenso) = 125°9′; o : u = 99°21′; p : p (an den Enden der Klinodiagonale) = *96°30′; q : q (oben) = 103°2′; p : r = *110°30′; o : b = *117°20′; o : p = 146°27′; o : q = 151°36; u : b = 127°0′; u : p = 132°54′; u : q = 141°23′; u : r = 143°0′. Der Habitus ist prismatisch, indem die vier Flächen u vorherrschend entwickelt sind. RAMMELSBERG (*Neueste Forschungen*, Leipzig 1857, 74). MARIGNAC (*Ann. min.* [5] 12, 54). Auch KENNGOTT's (*Ann.* 133, 372) Kristalle sind offenbar diesen gleich (p : p = 97°; u : u = 108°15′; o : o = 126°30′), doch herrscht bei ihnen das Prisma vor; Zwillinge nach P. —

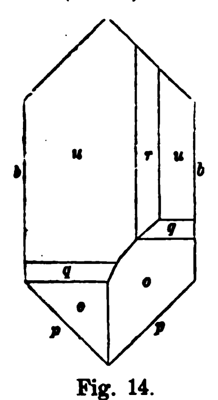


Fig. 14.

Spez. Gew. bei 4° 2.043. GERLACH (*C.-B.* 1886, 786). — Die Dampftension ist bei 20° zwar gering, aber doch noch meßbar, bei 100° beträgt sie etwa 100 mm; aus der Dampfdruckkurve der verschiedenen wasserhaltigen Lösungen geht hervor, daß nur dies eine Hydrat existiert. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* [3] 17, 18). — Verliert bei 100° 5.59 % W. und läßt 1. zurück, (Rechn. 5.44 H_2O). POHL. S. oben. Nach POHL rasch, nach STÄDELER nur an sehr feuchter Luft zerfließlich. Löst sich in W. unter Erwärmung. POHL.

	Kristalle.		POHL.	STÄDELER.
$2K_2O$	188.5	57.03	83.52	57.11
$2CO_2$	88	26.62		26.72
$3H_2O$	54	16.35	15.99	16.59
$2K_2CO_3,3H_2O$	330.5	100.00	99.51	100.42

Aeltere Analysen von BÉRARD (*Ann. Chim.* 71, 50); GIESE (*Scher. Ann.* 4, 294), PHILIPPS (*Phil. Mag. Ann.* 1, 468) gaben etwa 20 % W., daher früher die Formel $K_2CO_3,2H_2O$ (Rechn. 20.64 H_2O) angenommen wurde. S. über diese Analysen POHL (a. a. O.). S. ferner FABBRONI (*Ann. Chim. Phys.* 25, 5), WACKENRODER (*Kastn. Arch.* 11, 222), PLANCHE u. LECANU (*J. Pharm.* 12, 337).

3) $K_2CO_3,3H_2O$. — Man kühlt eine ziemlich konz. und warme Kaliumkarbonatlösung auf unter 10° ab. Ziemlich lange dünne Prismen, mehr breit als dick, orthorhombisch, jedoch scheinbar etwas verlängerte hexagonale Blättchen. a : b : c = 0.744 : 1 : 0.384, m : m = *105°40′; e¹ : e¹ = *138°; e¹ : m = 102°35. MOREL (*Bull. soc. franç. Minér.* 15, 7). Gut haltbar an der Luft, in k. W. langsam, bei 50—60° rasch löslich. Gefunden H_2O : 28.2, ber. 28.1. —

γ) Lösung. — Sowohl wasserfreies als kristallisiertes K_2CO_3 zerfließen an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit: *Weinsteinöl, Oleum tartari per deliquium.* — 10 T. wasserfreies K_2CO_3 ziehen in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft in 42 Tagen 36 T. W. an. BRANDES (*Schw.* 51, 423). Die Lsg. in W. erfolgt unter Wärmeentwicklung auch dann, wenn W. von 100° angewandt wird. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] 24, 527). Kristallisiertes K_2CO_3 löst sich bei 17°6 unter Wärmeabsorption, bei 32° unter Wärmeentwicklung, bei 25° ohne beides in W. BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, 1722; *C.-B.* 1874, 472). Auch die bei 24° gesättigte Lsg. entwickelt beim Verdünnen mit W. noch viel Wärme. FAVRE. — Für die Wärmetönung bei der Lösung des wasserfreien Salzes gilt die Formel + 6.50 Kal. + 0.074 (t—15°). BERTHELOT u. ILOSVAY (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, (1883) 305). Bei Lösung des Salzes mit $1^1/_2H_2O$ — 0.38 Kal., THOMSEN (*Thermochem. Unters.* 3, 129), K_2CO_3 + $1.5H_2O_{flüss.}$ . . . + 6.88 Kal. Die Lösungswärme des Hydrates schwankt mit der Temp. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 4, (1875) 34). — Die Verdünnungswärme der konz. Lösung ist negativ, — 0.10 bis — 0.70 Kal., was auf Bildung von Hydraten schließen läßt. Neutralisationswärme: $CO_{2\,Lös.}$ + $2KOH_{Lös.}$ . . . . . + 20.2 Kal. BERTHELOT. —

Optische Refraktion in verd. Lösung μ = 0.297; Mol. Refraktion μM = 40.8 DOUMER (*Compt. rend.* 110, 41). Leitfähigkeit bei 1150°

= 2150.10⁻⁸. BRAUN (*Ber.* 7, 958). Spez. Wärme von Lösungen mit 2 Aeq. K_2CO_3 auf

	10 Aeq.	15 Aeq.	25 Aeq.	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O zwischen 21—52°
	0.6248	0.6831	0.7596	0.8509	0.9157	1.0943
Mol. Wärme	199	279	447	884	1775	3567

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [N.P.] 55, 113; *C.-B.* 1876, 291).

100 T. W. lösen K_2CO_3 nach G. J. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 3. *Deel.* 3. *Stuck*, Rotterdam 1864, 96) bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	135°
89.4	109	112	114	117	121	127	133	140	147	156	167	181	196	205.1

S. auch POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 468). Die Kurve, welche die Löslichkeit darstellt, ist bis gegen 14° eine gegen die Richtung der Abscissenaxe (Temperatur) konkav gebogene, von dieser Temp. ab langsam zu konvexer Krümmung umgebogene Linie. MULDER. 100 T. Wasser von 15° lösen 108.4 T. Kaliumkarbonat. GERLACH. Die gesättigte Lösung siedet bei 135°. LEGRAND. KREMERS.

Siedetemp. (S) der wäßrigen Lösung, a = gK_2CO_3 im 100 g Wasser.

S:	100	102	104	106	108	110	112	114	116	118	120	122
a:	0	22.5	40	54.5	67	78.5	88.5	98.5	108.5	117.5	127.5	137.5

S:	124	126	128	130	132	133.5
a:	147.5	158	169.5	181.5	193.5	202.5

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 459). — Tension der gesättigten wäßrigen Lösung bei 20° 6.9 mm. LESCOEUR (*Compt rend.* 103, 1128). — Gefrierpunktserniedrigung des Wassers bei 1 g in 100 g Wasser 0.317°, RÜDORFF (*Pogg.* 114, (1861) 63); 0.303, RAOULT (*Compt. rend.* 98, (1884) 509), doch ist die Konzentration von großem Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung. S. auch DESPRETZ (*Pogg.* 41, 492; *Berzel. J. B.* 18, 43). Hierbei ist die Konzentration von Einfluß und die Wirkung des gelösten Salzes auf das Sinken des Gefrierpunktes um so stärker, je konzentrierter die Lösung. Enthalten die Lösungen auf 100 g W. 2 g K_2CO_3, so ist der Gefrierpunkt um 0.300° für 1 g erniedrigt, bei 60 g K_2CO_3 auf 100 g Wasser um 0.527°. Lösungen mit 20g K_2CO_3 auf 100 g W. enthalten das Hexahydrat; für je 1 g dieses Hydrates zeigt sich der Gefrierpunkt um 0.161° erniedrigt; verd. Lösungen enthalten ein Gemenge verschiedener Hydrate. DE COPPET.

Spez. Gew. Lösung von Kaliumkarbonat bei 15°
nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, 279).

% K_2CO_3	Spez. Gew. der Lösung.	% K_2CO_3	Spez. Gew. der Lösung.	% K_2CO_3	Spez. Gew. der Lösung.
1	1.00914	19	1.18265	37	1.38279
2	1.01829	20	1.19286	38	1.39476
3	1.02743	21	1.20344	39	1.40673
4	1.03658	22	1.21402	40	1.41870
5	1.04572	23	1.22459	41	1.43104
6	1.05513	24	1.23517	42	1.44338
7	1.06454	25	1.24575	43	1.44573
8	1.07396	26	1.25681	44	1.46807
9	1.08337	27	1.26787	45	1.48041
10	1.09278	28	1.27893	46	1.49314
11	1.10258	29	1.28999	47	1.50588
12	1.11238	30	1.30105	48	1.51861
13	1.12219	31	1.31261	49	1.53135
14	1.13199	32	1.32417	50	1.54408
15	1.14179	33	1.33573	51	1.55728
16	1.15200	34	1.34729	52	1.57048
17	1.16222	35	1.35885		
18	1.17243	36	1.37082		

TÜNNERMANN's (*N. Tr.* 18, 2, 20; auch dieses *Handbuch*, 5. Aufl., 2, 20) Gehaltstabelle ist sehr abweichend. Ueber Ausdehnung der Lösungen zwischen 10 und 50° s. GERLACH

(*J. B.* 1859, 47). — Ueber die Löslichkeit des Kaliumkarbonats in Ammoniakwasser s. dieses — 1 T. Kaliumkarbonat löst sich in 13.5 T. Glycerin von 1.225 spez. Gew. A. VOGEL (*N. Repert.* 16, 557; *J. B.* 1867, 191). Unl. in abs. Alkohol und konz. Ammoniak. GIRAUD (*Bull. soc. chim.* 43, (1885) 552).

Molekulare Leitf. $\lambda 10^7$ für $^1/_2K_2CO_3$: 78. Ueberführungszahl des Anions n beob. 0.39, ber. 0.37. KUSCHEL (*Wiedem. Ann.* [2] 13, 289). Einige ältere Angaben: bei LENZ (*Mém. Acad. St. Petersburg* [5] 26, Nr. 3). — Innere Reibung einer Normallösung 1.142. ARRHENIUS (*Z. phys. Chem.* 1, 285). — Schwefel wirkt auf die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rasch unter Bildung von Thiosulfat und Polysulfid ein; im zugeschmolzenen Rohr ist die Umsetzung nur gering, da die umgekehrte Reaktion schneller verläuft. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 800).

b) $KHCO_3$. *Zweifach-kohlensaures Kalium. Kaliumbikarbonat.* — Natürlich als *Kalicin* einmal im Wallis unter einem abgestorbenen Baume gefunden. PISANI (*Compt. rend.* 60, 918; *J. B.* 1865, 904). — *Bildungen.* 1. Aus K_2CO_3 und CO_2 bei Ggw. von W., und zwar bei geeigneten Verhältnissen unter lebhafter Wärmeentwicklung. CARTHEUSER (*Acta Acad. El. Mogunt* 1757, 1, 149). — 2. Beim Erwärmen einer wss. Lsg. von K_2CO_3 mit käufl. Ammoniumkarbonat, wobei NH_3 entweicht. Beim Erkalten kristallisiert $KHCO_3$. CARTHEUSER. — DUFLOS (*Br. Arch.* 29, 50) erhitzt die Lsg. von 4 T. K_2CO_3 in 4 T. Wasser im Wasserbade, trägt 1 T. käufl. Ammoniumkarbonat ein, erhitzt eine oder mehrere Stunden und läßt erkalten. Die nach Abscheidung der Kristalle verbleibende Mutterlauge liefert noch einmal mit 1. T. Ammoniumkarbonat behandelt, noch ebensoviel Kristalle. — 3. Neutralisiert man eine konz., auf 75° erwärmte Lsg. von K_2CO_3 allmählich zur Hälfte mit Essigsäure oder Weinstein, bis eine lebhafte CO_2-Entwicklung beginnt, so kristallisiert in der Kälte viel $KHCO_3$. SEHLMEYER (*Kast. Arch.* 2, 495). FÖLIX (*Br. Arch.* 38, 151).

Darstellung. Man leitet CO_2 entweder in eine konz. Lsg. von K_2CO_3, wobei das schwerer lösliche $KHCO_3$ anschießt, oder über schwach befeuchtetes festes K_2CO_3, wobei die Absorption rascher erfolgt, besonders wenn man nach WÖHLER's (*Ann.* 24, 49) Vorschlag poröse Weinsteinkohle anwendet. — GOLDSCHMIDT behandelt das neutrale Salz bei 60° mit gasf. CO_2, D. R.-P. 115988. Die anzuwendenden Apparate sind diejenigen der Mineralwasserfabrikation. Vorschriften für die Darst. im kleinen: WEITZEL (*Ann.* 4, 80), MOHR (*Ann.* 29, 268), DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 305), CREUZBURG (*Kastn. Arch.* 17, 252).

Große wasserhelle Kristalle des monoklinen Systems, welche prismatisch nach der Orthodiagonale entwickelt sind. Fig. 15. In der Zone der Orthodiagonale liegen 0P (c), − P∞ (r), ∞P∞ (a), 2P∞ (s); außerdem das Prisma ∞P(p). — p : p (an den Enden der Klinodiagonale) = *42°; a : c = *103°25′; a : r = 126°35′; c : r = *156°50′; a : s = 127°33′; c : s = 129°2′; r : s = 105°52; p : c = 110°24′; p : r = 102°20′; p : s = 102°37′. r dehnt sich oft bis zum Verschwinden von c und hinterem s aus. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 42); die Messungen von LEVY (*Quart. Journ. of Sc.* 15, 286) und SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 40, 97) stimmen damit gut überein. Spez. Gew. 2.158. H. SCHIFF. Schmeckt salzig, schwach alkal., nicht mehr kaustisch; reagiert schwach alk. — Die trockenen Kristalle sind luftbeständig und verlieren im Vakuum neben konz. Schwefelsäure in 24 Stunden nur 0.05 %, in einer lufthaltigen Glocke neben KOH 0.47 %. H. ROSE. — Sie verlieren bei 10° in einer abgeschlossenen Atmosphäre nur sehr wenig CO_2, aber ein Strom von H oder N bez. von Luft entzieht selbst bei dieser Temp. allmählich wachsende Mengen CO_2 und bildet neutrales K_2CO_3. GERNEZ (*Compt. rend.* 64, 606; *J. B.* 1867, 86). — Durch stärkeres Erhitzen (bei 190°, sehr rasch bei 200°, JACQUELAIN) verlieren die Kristalle die Hälfte des CO_2 nebst W.

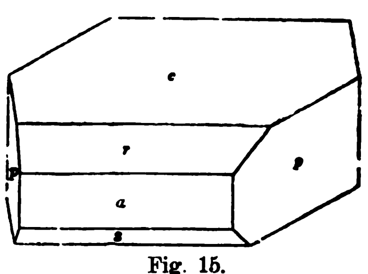


Fig. 15.

Das in W. gelöste Salz verliert viel leichter die Hälfte seiner Säure. Die verdünnte kalte Lsg. entwickelt im Vakuum Blasen von CO_2, in 20 Stunden bei öfterem Auspumpen 4.52% Im Vakuum neben H_2SO_4, mit so viel Wasser verdünnt, daß es nicht das Gefrieren der Lsg. bewirkt, liefert dieses in großen Blasen kochend, unterscheidbare Kristalle von $KHCO_3$ und K_2CO_3, nicht aber das Salz c). Die Lsg. dieses Kristallgemenges in W. zeigt bei der nochmaligen Behandlung im Vakuum nochmals Aufkochen, bei der 3. Behandlung nicht mehr. Nach dieser hat das Salz 10.62% CO_2 verloren, bei wiederholter Behandlung würde K_2CO_3 hinterbleiben. — Auch unter einer lufthaltenden Glocke neben konz. Schwefelsäure verliert die Lsg., bei 15 bis 18° eintrocknend, 6.36% CO_2; enthält die Glocke außer Schwefelsäure noch KOH, so beträgt nach dem Verdunsten zur Trockniß der Verlust an CO_2 18.25%, also beinahe die Hälfte. — Die Lsg. des $KHCO_3$ verliert beim Kochen an der Luft in einer halben Stunde 11.85, bei längerem Kochen unter Ersatz des Wassers fast die Hälfte des CO_2, so daß fast nur neutrales Kaliumkarbonat hinterbleibt. Beim Kochen unter stärkerem Druck beträgt der Verlust an Kohlendioxyd in derselben Zeit weniger. H. Rose (*Pogg.* **34**, 149). — Die Dissoziationsspannung ist bei der Zersetzung konstant, eine Zwischenstufe ist nicht bemerkbar. Lescoeur (*Ann. chim phys.* [6] **25**, 423).

100 T. W. von 10 bis 11°2 lösen 26.1 T. Salz zu einer Flüssigkeit von 1.1536 spez. Gewicht. Anton (*Dingl.* **161**, 216; *C.-B.* **1861**, 630). 100 T. W. lösen bei

0	10	20	30	40	50	60	70°	
19.61	23.23	26.91	30.57	34.15	37.92	41.35	45.24	T. $KHCO_3$

Poggiale (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 468).

Löslichkeit unter Berücksichtigung des CO_2-Verlustes durch Dissoziation:

bei	0°	5.5°	11.0°	16.3°	21.5°	27.4°	32.2°	37.5°	41.8°
	22.05	25.27	28.22	31.14	34.10	37.48	40.35	43.64	46.43

bei	46.3°	51.4°	54.9°	59.0°
	49.57	53.25	55.94	59.10.

Dibbits (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, (1874) 417). — 1 T. Salz löst sich in 1200 T. Alkohol. Vgl. Bergman (*Opusc.* **1**, 13), Berthollet (*N. Gehl.* **3**, 257).

Lösungswärme = —5.3 Kal. Berthelot, Neutralisationswärme: $CO_{2\,Lös.} + K_2CO_{3\,Lös.}$ = 1.80 Kal. Einige Angaben über Leitfähigkeit, Lenz (*Mem. Acad. St. Petersburg* [5] **26**, Nr. 3). Treadwell u. Reuter (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 192).

Wasserstoffperoxyd verdrängt CO_2 und reagiert dann wie mit neutralem Karbonat (s. unter G.). Kasanetzki (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 57.

	Kristalle.		Vauquelin.	Bérard.	H. Deville.
K_2O	94.3	47.07	46	48.92	47.16
$2CO_2$	88	43.03	47	42.01	43.93
H_2O	18	9.00	7	9.07	8.91
$KHCO_3$	200.3	100.00	100	100.00	100.00

c) $K_2CO_3,2KHCO_3$. — *Anderthalbfach-kohlensaures Kalium.* — Wird die wss. Lsg. von $KHCO_3$ so lange gekocht als noch CO_2 entweicht oder setzt man zu einer Lsg. von 100 T. K_2CO_3 131 T. fein zerriebenes $KHCO_3$, so erscheinen beim Erkalten zerfließliche, in A. unl. Kristalle dieses Salzes. Berthollet. Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl., **4**, 404). Gmelin bezweifelt auf Grund von H. Rose's Versuchen (S. oben) die Existenz dieses Salzes, auch Kraut erhielt nach Berzelius' Methode stets nur halbgesättigtes Salz von bekannter Form und Zusammensetzung. — Poggiale's Tabelle über die Löslichkeit in Wasser: *Ann. Chim. Phys* [3] 8, 468.

α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Wurde nach einer Mitteilung von Bauer in der Mineralwasserfabrik von Struve u. Soltmann von Lichtenstädt beim Abdampfen größerer Mengen von Bikarbonatlösung beobachtet, Rammelsberg (*Ber.* **16**, (1883) 1143). Konnte synthetisch nicht erhalten werden. Die Kristalle werden weder feucht noch verwittern sie. Sie gehören zum zwei- und eingliedrigen System, sind gewöhnlich nach der Vertikalzone, selten nach der Horizontalzone prismatisch und bestehen aus Kombinationen von p = a : b : ∞c; a = a : ∞b : ∞c; r = a [illegible] c = c : ∞a : ∞b; 2p' = a' : 2c : ∞b. a : b : c = 2.6635 : 1 : 1.2952. Gemessen: p : p = [illegible] a = 111°0'; a : c = *105°55'; p = *127°35'; 2p' = 127°0' c : p = 157°20'; 2p' = [illegible] 2p' = 102°40'. Berechnet: c = 95°21'; p : r = 101°5'. Rammelsberg.

		BAUER.	RAMMELSBERG.
$2K_2O$	47.96	46.54	46.59
$2CO_2$	22.39	21.79	21.80
CO_2	11.20	11.54	12.22
$4H_2O$	18.45	—	—
$K_2CO_3,2KHCO_3,3H_2O$	100.00		

β) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Effloreszierte aus einem thönernen Kasten, in welchem rohe Potasche aufbewahrt worden war, nach dem Auswaschen und Trocknen. Bis 5 mm lange, weiße, vollkommen luftbeständige Kristallnadeln. Die künstliche Darstellung gelang auch hier nicht. FLÜCKIGER (*Schweiz. Z. f. Pharm.* **1856**, 6; *Ber.* **16**, (1883) 1143).

			FLÜCKIGER.
$2K_2O$	188	44.03	43.78
$3CO_2$	132	30.78	30.46
$6H_2O$	108	25.19	25.76
$K_2CO_3,2KHCO_3,5H_2O$	428	100.00	100.00

E. *Pyrokohlensaures Kalium.* $K_2O,2CO_2 = K_2C_2O_5$? — Flüssiges Kohlendioxyd bildet nach CAILLETET (*Compt rend.* **75**, 1271; *C.-B.* **1873**, 83) mit Kaliumkarbonat, Bikarbonat, welches in der überschüssigen Säure ungelöst bleibt. Da hier kein Wasser zugegen ist, kann wohl nur ein Pyrokarbonat entstehen. KRAUT.

F. *Ueberkohlensaures Kalium, Kaliumperkarbonat.* $K_2C_2O_6$. — Man elektrolysiert eine möglicht konz. Lösung von K_2CO_3 bei niederer Temperatur unter Benutzung einer Thonzelle von 200 ccm Inhalt als Kathodenraum, welche in einem Becherglas derart steht, daß ca. 120 ccm als Anodenraum übrig bleiben. Als Anode dient ein spiralförmiger Platindraht, als Kathode ein Nickelblech. Die Konzentration an der Kathode kann geringer sein, diejenige an der Anode wird vorteilhaft dadurch konstant gehalten, daß man eine konz. Lsg. von K_2CO_3 durch ein Rohr auf den Boden des Gefäßes leitet und die verbrauchte, daher verdünntere Lsg. oben ablaufen läßt. In ganz konz. Lsg. genügt eine Temperatur von 0 bis —10°, in nicht ganz konz. Lsg. ist —15° oder tiefer die geeignete Temperatur. Verstärkung der Stromdichte ist für die Ausbeute günstig. CONSTAM u. v. HANSEN (*Z. Elektrochem.* **3**, 137); v. HANSEN (*ibid.* **3**, 445). — Die elektrolytische Bildung aus Karbonat verläuft am besten in neutraler Lsg. Sie wird durch Gegenwart überschüssiger Hydroxylionen und durch Bikarbonat verringert, ebenso durch Platinierung. SALZER (*Z. Elektrochem.* **8**, 893). — Beschreibung der elektrolytischen Darstellung auch LAMI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, (1904) 269). —

Himmelblaues, äußerst hygroskopisches Pulver, das beim Trocknen an der Luft fast ganz seine Farbe verliert und weiß wird. Zerfällt bei gelindem Ewärmen nach $K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O$, doch ist diese Zersetzung auch in kürzerer Zeit erst bei 200—300° quantitativ. In eiskaltem W. fast ohne Zersetzung l., in zimmerwarmem W. unter Zersetzung l., in A. wenig l. Bläut KJ-Stärke erst beim Ansäuern oder bei 0°; oxydiert PbS zu $PbSO_4$; entfärbt Indigo, bleicht Baumwolle, Seide und Wolle. Reduziert MnO_2, PbO_2, Ag_2O unter Entw. von O; mit verd. KOH oder mit H_2SO_4 entsteht H_2O_2. Zersetzt sich im trockenem Zustande kaum, in feuchtem rascher. Kann durch Umkristallisieren aus k. W. nicht gereinigt werden. Das stets beigemengte Karbonat entfernt man durch längeres Digerieren mit einer ziemlich konz. Lsg. von KOH bei —5 bis —10°. Kann in vielen Fällen in der analytischen Chemie das Wasserstoffperoxyd ersetzen. TREADWELL (*Chem. Ztg.* **25**, 1008). In einem Salz, welches neben $K_2CO_3,KHCO_3$ und Feuchtigkeit 53.59% $K_2C_2O_6$ enthielt, ergab letzteres: 23.82 CO_2, 21.11 K, 4.33 O; in einem solchen mit 77.91 $K_2C_2O_6$: 34.62 CO_2, 30.69 K, 6.30 O; in einem solchen mit 59.96 $K_2C_2O_6$: 26.86 CO_2, 23.62 K, 4.85 O. CONSTAM u. v. HANSEN.

G. *Produkte der Einwirkung von H_2O_2 auf K_2CO_3.* — α) Alkohol fällt

aus der Lsg. von K_2CO_3 in H_2O_2 ein flüssiges Salz, welches bei mehrfachem Waschen mit A. kristallisiert. Wahrscheinlich mit K_2CO_3 verunreinigtes $K_2CO_4,3H_2O$. Enthält mit A. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet 5.10—6.46 % aktiven O, (ber. 7.69 %) und 20.91—20.74 % H_2O, (ber. 25.69 %). TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 1545).

β) Man setzt zu 1 T. K_2CO_3 5 T. H_2O_2 von 25 %, oder behandelt $KHCO_3$ mit einem 10-fachen Ueberschuß von 30 %igem H_2O_2 und fällt dann mit A. Mikroskopische rhombische Prismen, vermengt mit monoklinen Prismen. Ist $K_2CO_3 + 2H_2O_2 + {}^1/_2H_2O$ oder $(KOO)_2CO + 2{}^1/_2H_2O$. Spaltet sich aber beim Lösen in W. in K_2CO_3 und H_2O_2, ist daher nicht als Perkarbonat, sondern als Additionsprodukt von H_2O_2 anzusehen. KASANETZKY (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 388; **35**, (1903) 57).

γ) Man läßt auf 1 g von β) noch 7.5 ccm einer 25 %igen Wasserstoffperoxydlösung einwirken und fällt die entstandene Lsg. mit A. Ist $K_2CO_3 + 3H_2O_2$ oder $(KOOO)(KOO)CO + 3H_2O$. Löst sich in W. unter schwacher Sauerstoffentwicklung und zerfällt in H_2O_2 und Karbonat und ist gleichfalls kein Perkarbonat. KASANETZKY.

H. *Kohlensaures Kalium mit karbamins. Ammonium.* $KHCO_3,NH_4O.CO.NH_2$. — Erhitzt man käufliches Ammoniumkarbonat (s. d.) mit K_2CO_3 auf 60°, so wird unter Entweichen von NH_3 diese Verbindung erzeugt, welche sich bei 65° unter Entwicklung von karbamins. Ammonium zersetzt. DIVERS.

J. *Sulfokohlensaures Kalium.* K_2CS_3. — Entsteht beim Auflösen von CS_2 in einer Lsg. von K_2S oder langsamer und zugleich mit K_2CO_3 beim Auflösen in einer wss. Lsg. von KOH. — 1. Man fügt zu einer Lsg. von K_2S in wenig A. solange CS_2, als es sich löst, trennt die in der Ruhe gebildete untere syrupartige Schicht von der oberen, welche in A. gelöstes CS_2 und Kaliumpolysulfid, und von der mittleren, welche überschüssiges CS_2 enthält, und dampft sie bei 30° ab. BERZELIUS (*Pogg.* **6**, 450). — 2. Man digeriert eine Lsg. von K_2S in einer damit gefüllten verschlossenen Flasche bei 30° mit überschüssigem CS_2 bis zur Sättigung und dampft die Lsg. bei 30° ab. BERZELIUS (*Pogg.* **6**, 450). — 3. Man löst S in CS_2 und schüttelt die Lsg. mit KOH. HAGER (*Pharm. Centralh.* **26**, 368). Gelbes, sehr zerfließliches Salz, von kühlend pfefferartigem, hinterher hepatischem Geschmack, welches zwischen 60 und 80° sein Kristallwasser verliert und sich in rotbraunes trocknes K_2CS_3 verwandelt. Dieses wird beim Erhitzen bei Luftabschluß ohne Gewichtsverlust zu einem schwarzbraunen Gemenge von K_2S_3 und Kohle. — Sll. in W., swl. mit braungelber Farbe in A. BERZELIUS. — Verwendung statt des Schwefelammoniums in der Analyse, HAGER (*Pharm. Centralh.* **26**, 368, 374, 416; ROSENBLATT, *J. russ. phys. Ges.* **1886**, [1] 30.

Kohlensulfidkalium. KCS?. — Ist vielleicht die Zusammensetzung des gelbbraunen Pulvers, welches sich bei Einwirkung flüssiger Kalium-Natriumlegierung auf rektifiziertes CS_2 bildet. Explodiert durch Druck oder Reibung mit großer Heftigkeit. THORPE (*J. Chem. Soc.* **55**, 220).

K. *Chlorkalium mit kohlensaurem Kalium.* — 2 Mol. KCl schmelzen mit 1 Mol. K_2CO_3 beim Erhitzen über der Weingeistlampe zu einer dünnen durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen blättrigen M. erstarrt und beim Glühen mit Borsäure CO_2, aber kein $COCl_2$ entwickelt. DÖBEREINER (*Pogg.* **55**, 240).

L. *Carbonophosphorsaures Kalium.* $(K_2HPO_4)_2,2CO_2,2KHCO_3$. Entsteht bei Einwirkung von CO_2 unter Druck auf eine Lsg. von Trikaliumphosphat. Nur in Lsg beständig, auch diese dissoziiert an der Luft. BARILLÉ (*Compt. rend.* **137**, (1903) 566).

M. *Essigsaures Kalium.* a) *Neutrales.* — *Geblätterte Weinsteinerde, Blättererde, wiederhergestellter Weinstein. Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari,* [illegible] *regeneratus.* — Findet sich in Pflanzensäften und daraus her[illegible] Extrakten. Auch in tierischen Sekreten.

Darstellung. Durch Neutralisation von reiner Essigsäure mit K_2CO_3 und Abdampfen. Wendet man statt reiner Essigsäure destillierten Essig an, welcher empyreumatische Substanzen enthält, so dampft man das Gemisch unter Zusatz von etwas Essig so ab, daß es stets sauer bleibt, weil andernfalls Bräunung eintritt; oder man dampft ohne diese Vorsicht ab, entfärbt die konzentrierte Flüssigkeit durch Kochen mit Kohlenstaub, und dampft das nötigenfalls mit konzentriertem Essig neutralisierte Filtrat zur Trocknis ab; oder man dampft ohne weiteres ein, schmilzt die braune Salzmasse für sich oder mit $^1/_{10}$ Kohlenpulver, löst auf, filtriert, neutralisiert das etwa wieder gebildete K_2CO_3 mit etwas konzentriertem Essig, und dampft zur Trocknis ab.

2. Man fällt wäßrigen Bleizucker durch die berechnete Menge von K_2CO_3 oder K_2SO_4, und dampft das von den letzten Spuren Blei durch H_2S befreite Filtrat zur Trocknis ab. — Reines K_2CO_3 ist dem K_2SO_4 vorzuziehen. Man fügt es kalt oder bei gelinder Wärme so lange der Bleizuckerlösung zu, bis das Gemisch Curcuma schwach rötet, filtriert erst nach mehreren Stunden, leitet 10 Minuten H_2S hindurch, erhitzt die hierdurch bräunlich gefärbte Lsg., bis sich schwarze Flocken abscheiden, säuert sie mit etwas konz. Essig an, digeriert einige Zeit, filtriert und. dampft ab. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 15, 171). — Bei der Fällung des Bleizuckers durch K_2SO_4 reißt das $PbSO_4$ um so mehr K_2SO_4 mit, je konzentrierter und kälter das Gemisch ist, und es bleibt dann bei Anwendung gleicher Moleküle (190 T. Bleizucker auf 87.2 T. K_2SO_4) viel Bleizucker unzersetzt in der Lsg. Da sich dieses nur bei Anwendung sehr großer Wassermengen und durch mehrstündiges Kochen vermeiden läßt, so ist es besser, überschüssiges K_2SO_4 anzuwenden: Zu der kochenden Lsg. von 190 T. Bleizucker in der 4fachen Menge W. fügt man die kochende Lsg. von 150 T. K_2SO_4 in der 6fachen Menge W., kocht $^1/_4$ Stunde lang, dekantiert, filtriert, wäscht mit sd. W. aus, dampft das Filtrat auf $^1/_4$ ein, entfernt das noch vorhandene Blei durch H_2S, dampft das Filtrat so weit ein, daß K_2SO_4 in der Kälte anschießt, und dampft die hiervon abgegossene Flüssigkeit vollends ab. TROMMSDORFF (*Taschenb.* 1825, 1). Dasselbe Verfahren empfahl schon früher POUTET (*J. Pharm.* 1, 203).

Kann wegen seiner großen Löslichkeit nicht durch Umkristallisation gereinigt werden, weswegen man bei der Darstellung zweckmäßig ganz reine Essigsäure und K_2CO_3 benutzt. Auch empfiehlt sich die Anwendung einer Silberschale beim Abdampfen.

Das trockene Salz schmilzt unter der Glühhitze zu einer öligen dunkeln Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen, undurchsichtigen, kristallinischen M. gesteht. Erstarrungspunkt 292°. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 102, 293). Läßt man es nach dem Schmelzen erkalten, so wachsen, besonders schön, wenn die Schmelzung nicht ganz vollständig war, hohe Kristalle aus der Masse heraus. MARX (*J. prakt. Chem.* 22, 142). — Dampft man die wss. Lsg. unter Umrühren immer weiter ab, so bedeckt sie sich mit einer Haut von wasserfreiem Salz, die sich so oft erneuert, als man sie wegnimmt, bis die gesamte Lsg. in eine trockene staubige M. verwandelt ist. Bei längerem Stehen einer stark abgedampften Lsg. in der Kälte bilden sich große wasserhelle Säulen des wasserhaltigen Salzes. Das Salz schmeckt stechend salzig.

Zerfließt äußerst leicht an der Luft; löst sich bei 2° in 0,531, bei 13,9° 0.437, bei 28.5° in 0.321 bei 62° in 0.203 W. OSANN. Die beim Sieden gesättigte Lsg. enthält auf 1 T. Salz nur 0.125 T. W. und siedet bei 169°. BERZELIUS (*Lehrb.*)

Siedetemp. (S) der wss. Lsg. a = g CH_3CO_2K in 100 g W.:

S:	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145
a:	0	31	63.5	98	134	171.5	212	256.5	309	371.5
S:	150	155	160	161						
a:	444.5	526	609	626						

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 456).

Spez. Gew. der Lsg. bei 17.5°. GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, (1888) 313) a = gCH_3CO_2K in 100 g Lsg.

a	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Spez. Gew.	1.0049	1.0147	1.0245	1.0343	1.0441	1.0540	1.0640	1.0740	1.0846
a	19	21	23	25	27	29	31	33	35
Spez. Gew.	1.0952	1.1058	1.1164	1.1270	1.1380	1.1490	1.1600	1.1710	1.1820

a	37	39	41	43	45	47	49	51	53
Spez. Gew.	1.1934	1.2048	1.2162	1.2276	1.2390	1.2508	1.2626	1.2744	1.2862

a	55	57	59	60
Spez. Gew.	1.2980	1.3102	1.3224	1.3285.

Der Liquor Kali acetici der Pharmakopoe ist eine wss. Lsg. des Salzes. D. 1.176 bis 1.180. Kaliumacetat löst sich in 3 T. kaltem, in 2 T. heißem absol. A. Destouches. Aus der Lsg. in 97 % igem oder absolutem A. fällt CO_2 reichlich K_2CO_3 und erzeugt Essigsäureäthylester. Pelouze. Ae. fällt das Salz aus der alkohol. Lösung als Kristallpulver. Döbereiner (*Ann.* **14**, 209).

Bei der trockenen Destillation liefert das Kaliumacetat Essigsäure, Aceton, brenzlich riechendes Oel, W., CO_2 und brennbare Gase, und mit wenig Kohle gemengtes K_2CO_3. Higgins, Trommsdorff. Der Rückstand ist nach Fourcroy, nicht nach Proust, pyrophorisch. — Die Alkarsinbildung beim Erhitzen mit arseniger Säure: vgl. Lehrbücher d. org. Chem. — Beim Erwärmen mit wss. HClO bildet sich, unter Entw. von Essigsäure, Cl, wenig O, und $KClO_3$. Balard. — Beim Zusammenreiben mit J färbt es sich indigblau, hierauf bei Wasserzusatz braun. Grundner, Voget (*N. Br. Arch.* **16**, 153). — Bei Einw. von Phosphoroxychlorid auf geschmolzenes Kaliumacetat entsteht Acetylchlorid. Gerhardt (*N. Ann. Chim. Phys.* **37**, 285). — Ein inniges Gemenge von 4 Mol. geschmolzenem Kaliumacetat, 3 Mol. KNO_3 und 5 Mol. KOH oder K_2CO_3 verpufft bei 350° unter Bildung von KCN. Roussin (*Compt. rend.* **47**, 875).

Elektrolysiert man die konz. wss. Lsg., so entstehen an der Anode Aethan und die Aethylester der Ameisen-, Essig- und Kohlensäure. Kolbe u. Kempe (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 46, auch Kolbe (*Ann.* **69**, 279); Aethylen entsteht nicht. Murray (*J. Chem. Soc.* **61**, 15). —

Wird in wss. Lsg. unter dem Einfluß faulender tierischer Substanzen, sowie von Emulsin oder Bierhefe in wenigen Wochen zu K_2CO_3. Buchner (*Ann.* **78**, 203).

	Entwässert.		Wenzel.	Richter.	Higgins.
K_2O	47.2	48.07	50.15	51.4	61.5
$2(C_2H_3)O_3$	51.0	51.93	49.85	48.6	38.5
$C_2H_3O_2K$	98.2	100.00	100.00	100.0	100.0

b) *Saures.* — Aus der Dampftension der Lsg. von Kaliumacetat in Essigsäure läßt sich auf die Existenz saurer Salze schließen. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 242).

α) $C_2H_3O_2K,C_2H_4O_2$. — Wurde von Detmer (*Phil. Mag.* Juli 1841), beobachtet, als er Cl in eine Lsg. des neutralen Salzes leitete. Man löst in der Wärme 2 T. geschmolzenes Kaliumacetat in 12 T. Essigsäure von 50 % und läßt erkalten. Lescoeur. Je nach Temperatur und Säuregehalt der Lsg. prismatische Nadeln und Lamellen von Perlmutterglanz oder lange, abgeplattete Prismen des zwei- und dreigliedrigen Systems. Außerordentlich biegsam, man kann die Kristalle aufrollen und nach allen Richtungen spalten. Bleibt bei 120° unverändert, schmilzt bei 142° und verliert eine Spur von Säure, gerät bei 200° ins Sieden unter Abspaltung von Essigsäure; diese Abspaltung ist bei 300" beendet. Melsens (*Compt. rend.* **19**, 611; auch *Ann.* **52**, (1844) 274; *J. prakt. Chem.* **33**, 419; *J. Pharm.* [3] **6**, 415). — Leitet man durch das Salz Wasserdampf, so bleibt unter Verflüchtigung von verd. Essigsäure neutrales Kaliumacetat zurück. — Das saure Salz zerfließt an der Luft langsamer, als das neutrale. Es löst sich wenig in k., reichlich in h. A., so daß die heiße Lsg. beim Erkalten erstarrt; beim Kochen der Lsg. entwickelt sich Essigsäure enthaltender Alkohol. Melsens.

Bei 120° im Vakuum getrocknet			Melsens.
4C	48	30.34	29.75
7H	7	4.42	4.35
K	39.2	24.78	25.00
4O	64	40.46	40.90
$C_2H_3O_2K,C_2H_4O_2$	158.2	100.00	100.00

			Lescoeur.
K_2O	94.2	29.79	29.01
$C_4H_6O_3$	102.0	32.25	—
$2C_2H_4O_2$	120.0	37.96	38.05
$2(C_2H_3O_2K,C_2H_4O_2)$	316.2	100.00	

Thomsen gibt an, ein saures Salz mit 6 Mol. H_2O erhalten zu haben.

β) $C_2H_3O_2K,2C_2H_4O_2$. — Man löst in der Wärme 5 T. geschmolzenes Kaliumacetat und 8 T. monohydratische Essigsäure und läßt abkühlen. Tafelförmige Kristalle, Schmp. 112°, verwittert bei gewöhnlicher Temperatur langsam an trockener Luft, zerfließt an feuchter, löst sich in W. unter Drehbewegungen. Spez. Gew. 1.47. Lescoeur.

			Lescoeur.	
K_2O	94.2	21.59	20.86	20.77
$C_4H_6O_3$	102.0	23.38	—	—
$4C_2H_4O_2$	240.0	55.03	54.59	55.25
$2(C_2H_3O_2K,2C_2H_4O_2)$	436.2	100.00		

Fügt man zu einer konz. Lsg. von KFl Essigsäure bis zur Neutralisation, und dampft zur Verjagung etwa überschüssiger Essigsäure behutsam zur Trocknis (bei stärkerer Hitze würde die Essigsäure vollständig entweichen), so bleibt ein Rückstand, welcher, in wenig W. gelöst, neutral, bei der Verdünnung aber, wobei die Essigsäure wieder an das Wasser tritt, sauer reagiert. Berzelius (*Pogg.* 1, 12).

N. *Oxalsaures Kalium.* a) *Neutrales.* $K_2C_2O_4,H_2O$. — Man fügt in der Siedhitze zu in W. suspendiertem saurem Oxalat (Kleesalz), K_2CO_3 bis zur schwach alkal. R., filtriert und kühlt zum Kristallisieren ab. Die Kristalle sind nach Wenzel rhombische 6- und mehrseitige Säulen, mit 2 Flächen schief zugeschärft; nach Prevostaye (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453) zwei- und eingliedrige Oktaeder, bestehend aus dem vorderen Augitpaar o und dem hinteren o', der Abstumpfung der vorderen und hinteren Endkanten durch die schiefen Endflächen r und r', und den beiden Hemidomenflächen a und c. a : b : c + 1.4770 : 1 : 1.7099: o = 69°2'. Rammelsberg (*Pogg.* 93, (1854) 26). Gemessen: An dem Oktaeder oo' ist: A = 75°12'; B = 96°16'; C = 117°19'; D = 126°49'. a : r = *148°20'; a : r' = *130°35'; r : c = 142°10'; r' : c = 118°40'; o : a = 129°0'; o : c = 126°10'; o : r = 138°0'; o' : a = 113°25'; o' : c = *106°54; o' : r' = 127°30'. De la Prevostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, 453). Rammelsbergs Messungen stimmen hiermit überein.

Spez. Gew. 2.080 Schiff, 2.127 Joule u. Playfair.

Die Kristalle schmecken kühlend bitter und verwittern in der Wärme. Bergman. Sie enthalten 1 Mol. W.; bei 100° werden sie schnell undurchsichtig, verlieren jedoch das W. nicht völlig, aber wohl bei 160°; in feuchter Luft nimmt der trockene Rückstand wieder 10.63 % W. auf. Graham (*Ann.* 29, 1). Da Bérard viel mehr Wasser in den Kristallen fand (s. unten die Analysen), so sind vielleicht zweierlei Arten zu unterscheiden. Rammelsberg erhielt jedoch nur Grahams Hydrat. —

Die Kristalle lösen sich in 3 T. kaltem Wasser. Thomson. 100 T. W. von 0° lösen 25.24 T. wasserfreies Salz, Engel (*Bull. soc. chim.* 45, 318). 3.03 T. W. lösen bei 16° 1 T. Salz mit $1H_2O$. Nichols (*Zeitschr. Chem.* 1870, 532).

Spez. Gew. der Lösung bei 17.5°.

% $K_2C_2O_4.H_2O$	1	2	5	10	15	20	25
Spez. Gew.	1.0067	1.0134	1.0337	1.0656	1.0977	1.1306	[illegible]

Franz (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 302).

Liefert getrocknet beim Erhitzen CO neben etwas CO_2. [illegible] Weith (*Ber.* 15, 1512). Das trockene Salz hinterläßt beim Glühen

Mit demselben Gewicht Antimonpulver im verschlossenen Tiegel 10 Minuten lang stark geglüht, hinterläßt es kaliumhaltiges Antimon. SERULLAS.

	Entwässert.		F. C. VOGEL.	THOMSON.
K_2O	94.4	56.73	55.78	55.13
C_2O_3	72	43.27	44.22	44.87
$K_2C_2O_4$	166.4	100.00	100.00	100.00

Kristalle von GRAHAM.			RAMMELSBERG.
K_2O	94.4	51.19	50.85
C_2O_3	72	39.05	38.49
H_2O	18	9.76	—
$K_2C_2O_4,H_2O$	184.4	100.00	—

Kristalle von BÉRARD.			BÉRARD.
K_2O	94.4	42.83	42.12
C_2O_3	72	32.67	32.46
$3H_2O$	54	24.50	25.42
$K_2C_2O_4,3H_2O$	220.4	100.00	100.00

b) *Saures.* α) KHC_2O_4. — *Sauerkleesalz, Sal Acetosellae, Oxalium.* Wird aus dem Safte der *Oxalis-* und *Rumex*-Arten durch Abdampfen, Klären, Kristallisieren und Umkristallisieren erhalten, oder durch Neutralisieren der Säure mit K_2CO_3 in der Wärme und Zufügen einer der angewendeten gleichen Menge der ersteren.

1) *Wasserfreies.* Monokline Kristalle. MARIGNAC (*J. B.* **1855**, 463). STÄDELER (*Ann.* **151**, 13).

2) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Luftbeständig, sauer und bitterlich schmeckend. — Rhombisch. Die Kristalle sind Kombinationen zweier Rhombenoktaeder o und o², des rhombischen Prismas p, der Hexaidflächen b und c und eines Flächenpaares q⁷ aus der Zone der zweiten Paare. Durch Vorwalten von c meist rhombische oder rhomboidische Tafeln. a : b : c = 0.9478 : 1 : 0.5875. Gemessen: die Kantenwinkel der Oktaeder sind: für o : 2A = 126°56′; 2B = 123°56′; 2C = 81°0′; für o² : 2A = 107°10′; 2B = 102°28′; 2C = 119°18′; für o⁴ : 2A = 97°22′; 2B = 91°42′; 2C = 147°22′. p : b = *133°28′; q⁷ : q⁷ = 152°46′; g⁷ : c = 103°43′; q⁷ : b = 166°22′; o : p = 130°30′; o : c = *139°30′; o² : p 149°37′; o² : c = 120°21′; o : o² = 160°45′; o⁴ : c = 106°52′; o² : o⁴ = 165°38′. Berechnet: o : b = 116°32′; o² : b = 126°25′. RAMMELSBERG (*Pogg.* **93**, (1854) 32); DE LA PROVOSTAYE fand ähnliche Werte, er maß noch p : q⁷ = 132°0′.

Spez. Gew. 2.044 JOULE u. PLAYFAIR, 2.030 SCHIFF. — Die Kristalle liefern bei der trockenen Destillation 1 % weißes saures Sublimat (wasserfreie Oxalsäure?) und 31 % eines farblosen wss. Destillates, welches Oxalsäure (wenig Oxalsäure und viel Ameisensäure, DÖBEREINER (*Schw.* **63**, 232), enthält und hinterlassen 33.3 % eines hellgrauen Rückstandes, neben K_2CO_3, 0.4 % Kohle enthaltend. WIEGLEB. Das mit Weinstein verfälschte Sauerkleesalz hinterläßt viel Kohle. Auch schwärzt sich ein solches nach DUMAS beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 und entwickelt SO_2. — Die Kristalle lösen sich wenig in k., in 26.21 T. Wasser von 8°, NICHOLS, in 14 T. sied. W., und in 34 T. kochendem A. WENZEL.

Spez. Gew. der bei 8° gesättigten wss. Lösung = 1.014. Spez. Gew. der Lösungen bei 17.5°:

% KHC_2O_4,H_2O	1	2	5	
Spez. Gew.	1.0055	1.0110	1.0271	FRANZ (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 302).

	Kristallisiert.		GRAHAM.	F. C. VOGEL.
K_2O	47.2	32.28	32.23	31.44
$2C_2O_3$	72	49.25	49.38	55.93
$3H_2O$	27	18.47	18.39	12.63
KHC_2O_4,H_2O	146.2	100.00	100.00	100.00

3) *Mit 2 Mol.* H_2O. Entstand als Nebenprodukt bei der Darstellung von oxalsaurem Antimonylkalium. Verwittert sehr schnell, leichter löslich als das gewöhnliche Hydrat. Rhombisch, Kombinationen eines rhombischen Prismas p, eines solchen ²q, und der Abstumpfung b der scharfen Seitenkanten beider. In der Endigung finden sich zwei Rhombenoktaeder o und ⅓o. a : b : c = 0.4590 : 1 : 0.1959. Gemessen: für o : 2A = 159°40; 2B = 134°8′; 2C [illegible] (ber.); für ⅓o : 2A = *166°14′; 2B = *77°4′; 2C = 104°38′ (ber.); p : p = 130[illegible] [illegible]′; ²p : ²p = 85°0′; ²p : b = 132°35′; p : ²p = 162°5′; [illegible] ⅓o : b = 96°54′; o : ⅓o = 151°18′. RAMME[illegible] (Rechn.) 52.50 C_2O_3, 34.37 K_2O. 13.13

β) $KHC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$. — Von SAVARY u. WIEGLEB entdeckt, von WOLLASTON (*Phil. Trans.* 1808, 99) genauer untersucht. – Kommt nach BÉRARD im Handel statt des Sauerkleesalzes vor (wenn dieses aus Oxalsäure und K_2CO_3 dargestellt wurde), NICHOLS, meistens ist diesem jedoch noch ein einfachsaures Salz bei gemengt. FRANZ. — Fällt bei Zusatz von $C_2H_2O_4$, H_2SO_4, HCl oder HNO_3 zu der gesättigten wss. Lsg. der beiden vorgenannten Verbindungen kristallinisch nieder. Auch entsteht es beim Zusammenbringen einer Lösung von KCl mit Oxalsäure. — Sehr saure Nadeln. WIEGLEB. Komplizierte, oft sehr große Kristalle des 1- und 1-gliedrigen Systems. PREVOSTAYE (*N. Ann. Chim. Phys.* 4, 453). — Triklin. SCHIFF; — Rhomboidische Prismen *a b* mit einer schiefen Endfläche *c*. Die Seitenkanten des Prismas werden durch die Flächen *p* und *p'* schief abgestumpft, ebenso die Kanten zwischen *b* und *c* durch *q* und *q'*. Die scharfe Kante *a c* ist durch die hintere schiefe Endfläche *r'* ersetzt. Die Flächen *p, q, r* sind also Dodekaidflächen. Von Oktaidflächen beobachtet man O''', und zwischen ihr und *c* $\frac{o}{2}'''$. Oft unsymmetrisch ausgebildet, oft prismatisch durch Ausdehnung nach der Diagonalzone von *c*. a : b : c = 0.60009 : 1 : 0.66493. Gemessen: a : b' = *102°14'; a : b = 77°43'; a : p = 146°25'; b : p = *111°14'; b' : c = *95°40'; b : q = 119°50'; b' : q' = 127°31'; c : q = *144°35'; c : q' = 148°8'; q : q = 112°40'; b' : q'² = 145°20'; c : q'² = 130°0'; q' : q'² = 162°0'; a : c = *101°10'; a' : r' = 133°35'; c : r' = 125°16'; b' : r' = 96°25'; p : c = 97°14'; o''' : b' = 111°1'; o''' : p = 136°45'; $\frac{o}{2}'''$: c = 147°34'; $\frac{o}{2}'''$: p = 115°6'. RAMMELSBERG (*Pogg.* 93, (1854) 39; 95, (1855) 177). a : p = 152°48'; b' : p' = 129°30'; c : q² = 123°0'; q : q² = 158°30'; o' : b' = 101°40'; o''' : c = 125°24'; o''' : q' = 131°26'; $\frac{o}{2}'''$: b' = 107°0'; $\frac{o}{2}'''$: o''' = 158°15'; o½ : b' = 132°0'; o½ : o''' = 149°50'; o½ : q'₂ = 142°57'. DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 4, 453). Berechnet: a : ³p' = 128°25'; b' : ³p' = 153°49'; p : p' = 119°20'; p' : ³p' = 155°37'; b : q² = 141°10'; c : g² = 123°10'; q² : q'² = 73°36'; p' : c = 101°30'; ³p' : c = 99°35'; q : a = 92°37'; q' : a = 105°28'; q² : a = 93°13'; q'² : a = 105°52'; o' : a = 135°51'; o' : c = 134°30'; o' : p' = 147°0'; o' : q' = 118°41'; o'' : a' = 133°12'; o'' : b' = 120°57'; o'' : c = 117°6'; o'' : p' = 141°24'; o'' : q = 134°11'; o'' : r' = 143°7'; o''' : a' = 123°14'; o''' : r' = 164°34'; $\frac{o}{2}'''$: a' = 105°55'; o½ : a' = 111°15'; o½ : c = 120°28'; o½ : r' = 144°23'. RAMMELSBERG.

Spez. Gew. 1.849, JOULE u. PLAYFAIR; 1.765, SCHIFF. Die Kristalle verlieren bei 128° 13.43 % (2 Mol.) W. BERZELIUS. Der Rückstand gibt bei weiterem Erhitzen zum Teil unzersetzte Oxalsäure, zum Teil Zersetzungsprod. derselben und läßt K_2CO_3 zurück. Das von 3 T. Salz zurückbleibende K_2CO_3 neutralisiert genau 1 T. unzersetztes Salz. WOLLASTON. — Das Salz löst sich in W. noch schwerer, als das Salz b α 2); löst sich in20. 17 T. Wasser von 20.6°, POHL (*Ber. Wien. Akad.* 6, 596; in 55.25 T. Wasser von 13°, NICHOLS. Spez. Gew. einer wss. Lsg. bei 17°5: 1 %ig 1.0047, 2 %ig 1.0093, FRANZ. Beim Digerieren mit abs. A. zerfällt es vollständig in Oxalsäure und Salz b. BISCHOFF (*Ber.* 16, 1347).

	Trocken.			Kristallisiert.		Bérard.	Rammelsberg.
$0.5K_2O$	47.2	21.63	$0.5K_2O$	47.2	18.57	18.95	18.58
$2C_2O_3$	144	65.99	$2C_2O_3$	144	56.65	57.64	55.73
$1.5H_2O$	27	12.38	$1.5H_2O$	27	10.62	23.41	
			2Aq	36	14.16		
$KHC_2O_4,H_2C_2O_4$	218.2	100.00	+ 2Aq	254.2	100.00	100.00	

N. *Oxalsaures Kalium-Ammonium.* — Saures Oxalat mit NH_3 neutralisiert, gibt lange luftbeständige Nadeln. WENZEL. — Scheint nicht zu existieren, denn beim Verdunsten einer gemischten Lsg. gleicher Mol. der beiden einfachen Salze über Schwefelsäure wurden spießige Kristalle erhalten, welche Ammoniumoxalat mit 0.9 % K_2O waren. SOUCHAY und LENSSEN (*Ann.* 99, 35). RAMMELSBERG (*Pogg.* 93, 30) hatte durch Sättigen von saurem Ammoniumoxalat mit KOH kleine Prismen mit 4.06—4.34 % K_2O und 32 % NH_3 erhalten. — Kalium- und Ammoniumoxalat vereinigen sich zu isomorphen Mischungen in den heteromorphen Formen des einen oder des anderen Salzes, wobei zuerst ammoniumreiche Salze kristallisieren. RAMMELSBERG (*Pogg.* 93, (1854) 30). SCHABUS hat einen rhombischen Kristall gemessen, er fand an ihm die Flächen: ∞P, ∞P̆2, ∞P̆3, ∞P̆∞, ½P̄∞, P̄∞. a : b : c = 1.5710 : 1 : 1.3747. Im makrodiagonalen Hauptschnitt ist ∞P : ∞P = 76°16'; P̄∞ : P̄∞ = 107°56'; ½P̄∞ : ½P̄∞ = 140°2'. SCHABUS (*Bestimmungen der Kristallgestalten*, Wien 1855).

O. *Weinsaures Kalium.* a) *Neutrales.* $K_2C_4H_4O_6$. α) *Traubensaures Kalium* (*i.Tartrat, Kaliumracemat*). — Das traubensaure Salz kristallisiert *mit 2 Mol.* H_2O. — Durch Erhitzen des Weinsteins resp. der Traubensäure mit W. und K_2CO_3 oder $CaCO_3$ bis zur Neutralisation. Wird beim Abdampfen als weißes Pulver von salzig bitterem Geschmack erhalten. Schießt bei langsamem Verdunsten in wasserhellen Säulen an. Aus Lösungen, welche freies KOH oder K_2CO_3 enthalten, schießen leichter gut ausgebildete Kristalle an. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [2] **38**, 448).

Form des traubensauren Salzes: Bei raschem Verdampfen der Lsg. hinterbleibt eine Salzkruste, bei sehr allmählichem Verdunsten große, harte, durchsichtige, vierseitige, wenig ausgebildete Kristalle. Monoklin. Beobachtet ∞P∞, (∞P∞), 0P, (P∞), (2P∞), 2P∞, ∞P, ∞P5/3, —P, +P, +(P2). a : b : c = 0.9134 : 1 : 0.7586. (P∞) : (∞P∞) = 97.9, (2P∞) : (∞P∞) = 146°35'; 2P∞ : 0P = 122°56'; ∞P : ∞P∞ = 137°37'; ∞P : 0P = 88°6'; ∞P5/3 : 0P = 87°43'; —P : 0P = 132°43. v. LANG (*Ber. Wien. Akad.* **42**, [2] 31).

An der Luft unveränderlich, verliert bei 100° alles Kristallwasser, wird bei 200° noch nicht zersetzt. In A. fast unlöslich, bei 25° in 0.97 T. W. löslich. Geschmack kühlend, salzig. FRESENIUS (*Ann.* **41**, (1842), 6).

β) *Rechts- und linksweinsaures Kalium* (*d. und l. Tartrat*). — Kristallisiert *mit ½ Mol.* H_2O. — Aus Weinstein resp. saurem linksweinsaurem Kalium analog dem traubensaurem Salz. —

Form des Rechts- und Links-Tartrates: Zweigliedrig. Kombinationen eines rhombischen Prismas p, dessen stumpfe Seitenkanten durch die Hexaidfläche a, die scharfen durch b stark abgestumpft sind, sodaß p untergeordnet an dem rechtwinklig vierseitigen Prisma ab erscheint. Hemiedrisch hemimorph. a : b : c = 0.77196 : 1 : 0.25056. Gemessen: a : b sehr nahe 90°; p : a = *142°20'; p : b = 127°40'; o : o = *135°25'; o : a = 107°38'; o : b = 103°40'; o : c = 158°0'; o : p = 112°20'; ber. p : p = 104°40'. RAMMELSBERG (*Pogg.* **96**, (1855), 19). Frühere Messungen: HANKEL (*Pogg.* **53**, 620), BROOKES, DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Phil.* **23**, 161). Bildet mit dem Ammoniumsalz isomorphe Mischungen, deren eine von RAMMELSBERG gemessen wurde. — Nach PASTEUR und nach MARIGNAC sind die Kristalle zwei- und eingliedrig (*J. B.* **1855**, 472).

Aktives Tartrat verliert über konz. Schwefelsäure kein W. RAMMELSBERG. Die Kristalle der aktiven Salze erleiden bei 100° keinen Gewichtsverlust, verlieren aber bei 180° 3.8 % W., BERLIN (*Arch. Pharm.* 52, 257); hierauf zwischen 200 und 220° ohne alle Färbung weitere 5—5,5 % Aceton und andere Produkte, während sich im Rückstande viel K_2CO_3 befindet. DUMAS u. PIRIA. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Aufblähen. Bei der trockenen Destillation liefert es 37.5 % wäßriges Destillat (außer Essigsäure, Harz usw., 0.05 % Brenzweinsäure enthaltend) und 6.25 % eines braunen Oeles. GRUNER.

Spez. Gew. von d. und l. Tartrat: 1.960, BUIGNET; 1.975 bei Mitteltemp. SCHIFF (*Ann.* **125**, 135); 1.984 bei 20°/4°. PŘIBRAM u. GLÜCKSMANN (*Monatsh.* **19**, (1898) 163).

1 T. aktives Salz löst sich bei 2° in 0.75, bei 14° in 0.66, bei 23° in 0.63 und bei 64° in 0.47 Wasser. OSANN. Es zerfließt in mit Wasserdampf vollständig gesättigter Luft und nimmt in 53 Tagen 82.3 % W. auf. BRANDES (*Schw.* **51**, 426).

Aus seiner wss. Lsg. schlagen die meisten Säuren (nach DIVE (*J. Pharm.* **7**, 489; auch *Schw.* **34**, 261) sogar hindurchgeleitetes CO_2) saures Kaliumtartrat nieder. Nach N. E. HENRY (*J. Pharm.* **12**, 80) verschwindet der durch H_2SO_4, HCl und HNO_3 hervorgebrachte Nd. bei einem Ueberschuß derselben. Auch Br fällt saures Kaliumtartrat unter B. von KBr, ohne auf die Weinsäure zersetzend zu wirken. CAHOURS (*Ann. Chi*
[2] **19**, 507). —

Siedetemp. (S) der wss. Lsg. ($a = g\ K_2H_4C_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ in 100 g W.)

S:	100	103	106	109	112	115
a:	0	54	108	163.5	221	284

Gerlach (*Z. anal. Chem.* 26, (1887), 453). Auch Legrand (*Ann.* 17, 35).

Spez. Gew. der wss. Lsg. bei 19.5°.

T. wasserhalt. Salz in 100 T. Lösung:	5	15	25	35	45	55	65	
Spez. Gew.	1.032	1.097	1.170	1.249	1.335	1.426	1.533	Kremers.

Mit der Konzentration der Lsg. findet stetig fortschreitende Kontraktion statt: (gleichzeitig Tabelle für spez. Drehung für 0.1 m Lösung).

Proz. Gehalt	Spezifisches Gewicht		Tatsächliches Volum statt 100	$[\alpha]_D^{20°}$
	beob. bei $\frac{20°}{4°}$	Ber. unter d. Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina		
0.7056	1.00281	1.00172	99.89	26.09
1.3297	1.00678	1.00497	99.82	26.14
2.7278	1.01575	1.01201	99.63	26.36
5.4261	1.03294	1.02595	99.32	26.72
8.0047	1.04995	1.03963	99.02	27.07
9.2027	1.05773	1.04611	98.90	27.20
12.3927	1.07945	1.06381	98.55	27.44
16.2734	1.10622	1.08615	98.19	27.71
19.4000	1.12845	1.10481	97.91	27.91
21.8327	1.14637	1.11981	97.65	28.08
26.1245	1.17851	1.14724	97.34	28.26
27.8732	1.19212	1.15879	97.20	28.36
33.2204	1.23417	1.19573	96.89	28.61
40.6297	1.29686	1.25085	96.45	28.76
50.3892	1.38367	1.33176	96.25	28.99
55.5574	1.43452	1.37906	96.13	29.10

Přibram u. Glücksmann (*Monatsh.* 19, (1898) 163).

Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D$. m/100 bei 15° = 62.28 + 0.2091. P — 0.001467. P²; bei 20° = 62.42 + 0.2405.P — 0.002449.P²; bei 25° = 62.97 + 0.2149.P — 0.00224.P², worin P die in 100 g Lösung enthaltene Menge wasserfreien Salzes bedeutet. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] 34, 89). — Aus Versuchen von Schütt (*Ber.* 21, 2586) berechnete Landolt, Landolt-Börnstein (*Phys. chem. Tab.* 1894, 454) den Ausdruck $[\alpha]_D^{20°} = 27.14 + 0.099\,c - 0.000938\,c^2$. Nach beiden Gleichungen entspricht die spez. Drehung einer Kurve zweiten Grades. Nach Přibram u. Glücksmann ist die Kurve vierteilig, die Knickpunkte liegen bei 9.03, ca. 17.2 und 30.84%. Den vier Teilen entsprechen die Formeln: 1) 27.03 + 0.1453 p. 2) 27.69 + 0.07123 p. 3) 27.91 + 0.05853 p. 4) 28.95 + 0.02483 p. Daß die Thomsenschen Werte zu hoch liegen, führen Přibram u. Glücksmann auf einen Gehalt an saurem Salz zurück.

Für wasserfreies Salz: (Přibram u. Glücksmann).

Proz. Geh.	0.6786	1.2788	2.6234	5.2183	7.6981	8.8502	11.9181	15.6601
$[\alpha]_D^{20°}$	27.13	27.15	27.42	27.78	28.15	28.28	28.54	28.81
Proz. Geh.	18.6567	20.9965	25.1239	26.8056	31.9481	39.0736	48.4593	58.4394
$[\alpha]_D^{20°}$	29.02	29.14	29.39	29.48	29.74	29.91	30.15	30.26

Bei der Elektrolyse der konz. Lösung entsteht saures Salz, wenig Formaldehyd und Ameisensäure, aber keine Essigsäure. Miller u. Hofer (*Ber.* 27, 468).

Umwandlung des traubensauren Salzes in aktives findet bei 71.78° statt. VAN T'HOFF u. MÜLLER (*Ber.* **32**, (1899) 857). Ueber Spaltung in die aktiven Salze vgl. Lehrbücher der organischen Chemie. Löst sich in 240 T. kochendem Alkohol, WENZEL. — Wird aus der wss. Lsg. durch A. als Oel gefällt und selbst durch mehrmaliges Waschen mit A. nicht kristallinisch. SCHIFF (*Ann.* **125**, 135).

Traubensaures Salz:		FRESENIUS.
K_2O	35.84	35.78
$C_4H_4O_5$	50.48	50.36
$2H_2O$	13.68	13.86
$K_2H_4C_4O_6,2H_2O$	100.00	100.00

Aktives Salz:	Trocken.		THOMSON.	THÉNARD.
K_2O	94.4	41.69	42	43
4C	48	21.20		
4H	4	1.77		
5O	80	35.34		
$K_2H_4C_4O_6$	226.4	100.00		

	Kristalle.		DUMAS u. PIRIA.	BERZELIUS.	RAMMELSBERG.
K_2O	94.4	40.10		41.31	40.00
4C	48	20.39	20.17		
5H	5	2.13	2.22		
5.5O	88	37.38			
$K_2H_4C_4O_6,{}^1/_2H_2O$	235.4	100.00			

b) *Saures.* $KH_5C_4O_6$. *Weinstein, Tartarus.* — Das d.Tartrat vorzüglich in den Weintrauben, in den Tamarinden. — Wenn in wss. Lösungen Weinsäure und KOH bei Gegenwart von überschüssiger Säure aufeinander einwirken, so fällt in der Regel bei nicht zu großer Verdünnung oder zu hoher Temperatur oder nicht zu stark vorherrschenden stärkeren Mineralsäuren nach einiger Zeit Kaliumhydrotartrat in kleinen Kristallen nieder. So fällt Weinsäure das Kaliumhydrotartrat aus fast allen in nicht zu viel Wasser gelösten Kaliumsalzen, und sie gibt für diese nach PETTENKOFER (*Repert.* **62**, 314) ein empfindlicheres Reagens ab, als H_2PtCl_6, da die Weinsäure bei 10° noch die Lsg. von 1 T. K_2CO_3 (nachher mit Essigsäure neutralisiert) in 700 bis 800 T. W. in 12 bis 18 Stunden fällt, H_2PtCl_6 aber nur noch die Lsg. in 500 T. W.; aber bei Gegenwart von NaCl tritt die Fällung, sowohl durch Weinsäure als durch H_2PtCl_6, nur bei der Lsg. von 1 T. K_2CO_3 in 100 T. W. oder weniger ein. Weinsäure zersetzt, wenn noch A. zugefügt wird, KCl vollständig in HCl und sich ausscheidendes Hydrotartrat; sie vermag unter gleichen Verhältnissen und im Ueberschuß angewandt dem K_2SO_4 mehr als die Hälfte des Kaliumsulfats zu entziehen. BUSSY u. BUIGNET (*J. Pharm.* [4] 2, 5). — $KClO_4$ wird nicht durch Weinsäure gefällt, da umgekehrt $HClO_4$ aus der gesättigten Weinsteinlösung $KClO_4$ fällt, SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **46**, 297); und auch das $KHSO_4$ gibt nach JACQUELAIN mit Weinsäure kein Hydrotartrat. — Ferner fällen stärkere Säuren aus neutralem Kaliumtartrat Hydrotartrat und $KHSO_4$ fällt es nach BERZELIUS auch aus anderen weinsauren Salzen.

Der sich aus dem Weine absetzende, färbende Teile, Hefe und gegen 6 % Calciumtartrat enthaltende rohe Weinstein, Tartarus crudus, wird durch Lösen in heißem Wasser, Filtrieren, Kristallisieren und Behandlung mit mit Eiweiß und Tierkohle in den gereinigten Weinstein, Weinsteinrahm, Weinsteinkristalle, Cremor Tartari, Tartarus depuratus umgewandelt. — Dieser enthält oft Cu, auch Pb und Fe und immer noch Calciumtartrat, nach VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **63**, 33) 5 bis 7, nach DUFLOS (*N. Br. Arch.* **23**, 302) bisweilen selbst noch 16 %. Um dasselbe zu entfernen, stellt man 12 T. gereinigten Weinstein 24 Stunden lang bei 20 bis 25° mit einem Gemisch aus 1 T käuflicher HCl und 6 T. W. zusammen, und wäscht ihn nach dem Abtröpfeln gut mit kaltem Wasser. DUFLOS.

Das *inaktive Salz* bildet ein Kristallpulver, beim Erkalten der sd. Lsg. etwas größere vierseitige Platten. Verändert sich bei 100° nicht; unl. in A., ll. in Mineralsäuren. Löst sich [illegible] W. von 19°, in 139 T. W. von 25°, in 14.3 T. Wasser von 10[illegible] [illegible]*n.* **41**, (1842) 8). Spez. Gew. 1.954.

Polysymmetrisch, SCACCHI (*Att. d. Accad. di Napoli* (2a), 1 (8.3.1884), *Z. Krist.* 11, (1886) 405) entweder triklin, WYROUBOFF (*Bull. soc. minér. Dec.* 1883, *Z. Krist.* 10, (1885) 647) oder monoklin. SCACCHI. Monoklin: a:b:c = 1 : 0.6156:0.6455. Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (3$\bar{1}$0), (1$\bar{1}$0), (110), (301), (201), (101), (102), (111), (1$\bar{1}$1), (211), (011). SCACCHI. Triklin. a : b : c = 0.7053 : 1 : 0.7252. Beobachtete Flächen (100), (010), (001), ($\bar{1}$11), (11$\bar{1}$), (1$\bar{1}$1), (201). WYROUBOFF (*Bull. soc. minér.* 6, (1883) 311; *Z. Krist.* 10, (1885) 646). Das Verhältnis b : c ist bei dem rhombischen und monoklinen Salze gleich, die Achsen a und c verhalten sich in beiden Typen wie 7 : 6, ebenso die Achsen a und b. SCACCHI.

Das *aktive Salz* bildet weiße, durchsichtige (bei Gehalt an Calciumtartrat durchscheinende), säuerlich schmeckende, harte luftbeständige Säulen, dem 2- u. 2-gliedrigen System angehörend. Sehr spaltbar nach m (d. h. parallel mit der Kante zwischen u und u nach hinten und senkrecht auf t); weniger spaltbar nach t, u' und u; u' : u = 107°30'; u' : t = 126°15'; u : a = 117°2'; i : t = 125°30'; i : i nach hinten = 109°; a links oben : a rechts unten = 77°. Meistens sind einige Flächen, besonders a, unverhältnismäßig groß, während andere verschwinden. BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 161). Ebenso PREVOSTAYE, nach welchem der Weinstein mit dem sauren weinsauren Ammoniak isomorph ist, aber nicht mit der Weinsäure, wonach K oder NH_4 nicht mit H isomorph zu sein scheinen. Vgl. WOLLASTON (*Ann. Phil.* 10, 37).

Rhombisch. Beobachtete Formen $+\frac{P}{2}$, $-\frac{P}{2}$, ∞P, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $3\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}2$. a : b : c = 1 : 1.3565 : 0.9652. Stumpfere Endkanten = 125°46'; schärfere = 100°21'; Seitenkanten = 103°38' Neigung der stumpferen Endkanten zueinander = 87°58'; der schärferen = 107°12'; der Seitenkanten = 109°8'. SCHABUS (*Ber. Wien. Acad.* 1850, Juni, 42). SCACCHI (*Att. d. Accad. di Napoli*, (2a) 1. (8. 3. 1884), *Z. Krist.* 11, (1886) 405) findet a : b : c = 1 : 0.7168 : 0.7373. Beobachtete Flächen: (100), (001), (210), (110), (011), (211), (111), (311), (201), (101).

Spez. Gew. 1.943 SCHABUS; 1.973 SCHIFF (bei Mittelwärme); 1.956 BUIGNET.

Die Kristalle lassen sich durch Erhitzen nicht weiter entwässern. PHILLIPS. Die nur an der Luft getrockneten Kristalle verlieren jedoch in der Hitze 4 % hygroskopisches W., die sie an ganz feuchter Luft in 16 Tagen wieder aufnehmen. BRANDES (*Schw.* 51, 425). Bei der trockenen Destillation liefern 100 T. gereinigter Weinstein: 37.9 T. eines Gemenges von CO_2, CO und Kohlenwasserstoffen ferner 14.0 T. wäßriges Destillat, in welchem im Verlauf der Destillation der Gehalt an Ameisensäure immer mehr zunimmt, sodann Brenzweinsäure, die gegen Ende der Destillation in gelbweißen Nadeln sublimiert, des weiteren 4.2 T. brenzliches Oel, welches zuerst leicht und blaßgelb, dann immer brauner, schwerer und dicker, zuletzt teerartig übergeht; und hinterlassen als Rückstand 40.9 T. eines Gemenges von Kohle und K_2CO_3. GÖBEL. — 100 T. liefern bei rascher Destillation 33 T. wäßriges Destillat, worin viel Essigsäure (aber keine Ameisensäure) enthalten ist und 11 T. Brenzweinsäure. Da auch WENISELOS keine Ameisensäure erhielt, so hat wohl GÖBEL Essigsäure für Ameisensäure gehalten. — 100 T. Weinstein hinterlassen 40 T. eines Gemenges von 31.25 T. K_2CO_3 und 8.75 T. $CaCO_3$ und CaS enthaltender Kohle. BRUNNER. — Der kalkfreie liefert 36.37 % K_2CO_3. MELANDRI CONTESSI (*Ann.* 5, 311). — Der rohe Weinstein liefert keine Brenzweinsäure. V. ROSE, GRUNER. Er hinterläßt wegen beigemengter Hefe, neben Kohle und K_2CO_3, ein wenig KCN. HASSENFRATZ (*Berthollet, Statique chim.* 2, 232), GMELIN. — Der mit Salpeter gemengte Weinstein verpufft schwach beim Berühren mit einer glühenden Kohle. *Weinsteinsalz; schwarzer und weisser Fluss.* — In feuchtem Zustande jahrelang aufbewahrter Weinstein liefert unter Zersetzung Kristalle von K_2CO_3. HECHT (*Bull. Pharm.* 2, 206). Seine wss. Lsg. schimmelt unter Bildung von K_2CO_3 und etwas Oel. BERTHOLLET (*Mém. Paris.* 1782). — Gibt beim Kochen mit W. an Kalk sämtliche Säure ab. SCHEELE, OSANN. — Zusatz von HCl vermehrt bedeutend die lösende Kraft des W. auf Kaliumhydrotartrat; hierauf folgt H_2SO_4, dann HNO_3, dann Oxalsäure, dann

H_3PO_4, dann Zitronensäure; Essigsäure hat sehr wenig Einfluß, Weinsäure eher den umgekehrten. Aus der Lsg. in HCl haltigem W. fällt A., aus der in H_2SO_4 enthaltenden W. $KHSO_4$, aus der in HNO_3 enthaltendem W. KNO_3 das Salz aus. DESTOUCHES (*Bull. Pharm.* 1, 468).

Löst sich in 240 T. W. von 10°, PETTENKOFER; in 14 T., WENZEL, 15 T., A. VOGEL, BRANDES, kochendem W. Löst sich bei 2.7° in 238, bei 13° in 190, bei 40° in 54 und bei 68° in 20 T. W., OSANN; bei 19° in 195, bei 25° in 89, bei 37.5° in 47.5, bei 50° in 37.8, bei 75° in 22, bei 87,5° in 16.8 und bei 100° in 15 T. W. BRANDES u. WARDENBURG; bei 17.5 in 178 und bei 100° in 15.3, MELANDRI CONTESSI.

100 T. W. lösen

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°
g: I	0.32	—	0.40	—	0.57	—	0.90	—	1.31	1.81	2.40	3.20
g: II	0.244	0.300	0.370	0.453	0.553	0.670	0.805	0.960	1.130	—	—	—

bei	80°	90°	100°
g: I	4.50	5.70	6.90

I ALLUARD (*Compt. rend.* 59, 500; *J. B.* 1864, 94).
II CHANCEL (*J. Pharm.* [4] 1, 348; *J. B.* 1865, 830).

100 T. W. mit 10.5% A. lösen:

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
	0.141	0.175	0.212	0.253	0.305	0.372	0.460	0.570	0.710

CHANCEL.

In 100 g wss. Lsg. sind enthalten:

bei	0°	10°	15°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	100°
g	0.370	0.376	0.411	0.843	1.020	1.281	1.450	1.931	2.475	3.160	4.050	5.850

v. BABO u. PORTELE (*Z. anal. Chem.* 22, 109). BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* 25, 334).

Die Löslichkeit in W. wird ausgedrückt durch die Formel: $t^0 = 0.351 + 0.00151t + 0.00055t^2$. KISSEL (*Z. anal. Chem.* 8, 410).

Löslichkeit in Kaliumchloridlösungen. BLAREZ (*Z. anal. Chem.* 31, 217).

1000 ccm Alkohol von %:	6	8	9	10	12	60	70	80	90
lösen bei 12° $KH_5C_4O_6$ g:	3.14	2.781	2.647	2.489	2.253	0.158	0.083	0.032	0.009

HEIDENHAIN (*Z. anal. Chem.* 27, 689). Die Löslichkeit in A. ist auch von WENGER (*Americ. Chem. J.* 14, 625) und von ROELOFSEN (*Americ. Chem. J.* 16, 467) bestimmt. Die Löslichkeit in Alkohol von 10% wird durch Weinsäure bedeutend, durch Essigsäure wenig vermindert. Alkoholisches Kaliumacetat verwandelt z. T. in neutrales Salz. Gehalt des Wassers an Zucker verändert das Lösungsvermögen nicht. CHANCEL.

$[\varrho]_D = 22.61$; $[M]_D = 42.53$. LANDOLT (*Ber.* 6, 1076).

Die Leitfähigkeit des d., l. und i Salzes ist identisch.

Leitfähigkeit:	v	32	64	128	256	512	1024
	μ	95.1	102.5	110.2	120.6	135.7	155.3

WALDEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 466).

Inaktives Salz.		FRESENIUS.
K_2O	24.96	24.95
$2H_4C_4O_5$	70.28	70.25
H_2O	4.76	4.80
$2[KH_5C_4O_6]$	100.00	100.00

Aktives Salz.

Lufttrockene Kristalle.			BERZELIUS.	BRANDES u. WARDENBURG.	THOMSON.	BERGMAN.	THÉNARD.
$0.5K_2O$	47.2	25.08	24.80	24.94	26.6	23	33
$C_4H_4O_5$	132	70.14	70.45	70.82 }	73.4	77	{ 57
$0.5H_2O$	9	4.78	4.75	4.24 }			{ 7
$C_4H_5KO_6$	188.2	100.00	100.00	100.00	100.0	100	97

c) *Saures mesoweinsaures Kalium.* $KH_5C_4O_6$. — Amorph, TANATAR (*Ber.* 13, (1883) 1383). Kann in ziemlich großen, nadel- oder lanzenförmigen Kristallen erhalten werden, wenn die wss. Lsg. nur ganz allmählich eingedampft und durch langsamen Zusatz von A. gefällt wird. PRZYBYTEK (*Ber.* 17, (1883) 1414). Löst sich bei 19° in 8 T. W. BISCHOFF u. WALDEN (*Ber.* 22, (1889) 1817).

Leitfähigkeit:	v	32	64	128	256	512	1024
	μ	89.3	95.5	100.9	107.6	116.3	128.2

WALDEN (*Z. physik. Chem.* 8, (1891) 466).

P. *Weinsaures Kalium-Ammonium.* — Durch Neutralisieren des Kaliumhydrotartrats mit NH_3. — Man löst Weinsteinpulver in kaltem, etwas überschüssigem, mäßig starken NH_3, filtriert von etwa ausgeschiedenem Calciumtartrat ab, dampft ab, setzt frisches Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu und kühlt ab; oder man erhitzt das Kaliumhydrotartrat mit überschüssiger Lösung von Ammoniumkarbonat und verfährt ähnlich. Je kälter, desto größer und fester werden die Kristalle. Vgl. WITTSTEIN (*Repert.* 61, 215); FR. BUCHOLZ (*N. Br. Arch.* 11, 232); VELING (*N. Br. Arch.* 37, 38). — Wasserhelle Säulen, mit dem neutralen Kaliumtartrat isomorph. PREVOSTAYE. Die Kristalle schmecken kühlend und stechend, werden an der Luft unter Ammoniakverlust undurchsichtig, LASSONE (*Crell.* 5, 76), verlieren bei 140° im Luftstrom 12.4 % also vielleicht $(NH_4)_2O$, (während reines Kaliumhydrotartrat in leicht zerreiblichem Zustande zurückbleibt, DUMAS u. PIRIA) und lösen sich leicht in W.

$[\varrho]_D = 31.11$. $[M]_D = 63.81$. LANDOLT (*Ber.* 6, 1076).

	Kristalle.		DULK.
NH_3	17	8.29	7.84
$0.5K_2O$	47.2	23.00	21.35
$C_4H_5O_{5.5}$	141	68.71	
$K(NH_4)C_4H_4O_6$	205.2	100.00	

Aus Lösungen, welche gleiche Mol. Kalium- und Ammoniumoxyd enthalten, schießen mit dem Kaliumsalz isomorphe Kristalle an, etwa der Formel $C_4H_4(K^{4/5}NH_4{}^{6/5})O_6,H_2O$ entsprechend, also eine isomorphe Mischung des neutralen Kaliumsalzes und des für sich nicht bekannten neutralen Ammoniumsalzes mit 1 Mol. H_2O nach wechselnden Verhältnissen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 96, 25). Spez. Gew. der Kristalle = 1.700 bei mittlerer Temperatur. SCHIFF.

Q. *Verbindungen des Kaliums (und Ammoniums) mit Weinsäure und Borsäure.* — a. *Monoborweinsaures Kalium.* α) $K_2C_4H_3O_6(BO)$. — Man fügt zu der Lsg. von neutralem weinsaurem K 1 Mol. H_3BO_3, oder setzt zu derjenigen von β) so lange K_2CO_3 zu, als noch Aufbrausen erfolgt. Der Verdampfungsrückstand gibt an A. nichts ab. DUVE (*Pharm. Viertelj.* 18, (1869) 321).

			DUVE.
K_2O	94	37.3	37.2
$0.5B_2O_3$	35	13.9	13.7
4C	48	19.1	18.9
3H	3	1.2	1.3
4.5O	72	28.5	28.9 (Diff.).
$K_2O,C_4H_3O_5(BO)$	252	100.0	100.0

β) $KHC_4H_3O_6(BO)$. — Man sättigt H_3BO_3 (1 T.) mit Weinstein (2 T.), fällt die Lsg. mit A., löst das ausfallende Pulver in wenig W., fällt wieder mit A., und wiederholt diese Operation noch ca. 2—3 mal. Weiße, amorphe M., ll. in W., unl. in A. Wird durch Eindampfen der wss. Lsg. in der Wärme als farblose, gummiartige M. erhalten, die in der Wärme erweicht. Nicht hygroskopisch, von stark saurem Geschmack und Reaktion. Aus der Lsg. wird durch Mineralsäuren weder H_3BO_3 noch Weinstein ausgefällt. DUVE. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 10, 399; 11, 560; 25, 241). Identisch mit dem Borsäureweinstein der Pharmakopöen. DUVE.

			DUVE.	SOUBEIRAN.
$0.5K_2O$	47	21.9	21.8	
4H	4	1.9	2.0	
4C	48	22.4	22.3	
$0.5B_2O_3$	35	16.4	16.2	16.54
5O	80	37.4	37.8 (Diff.)	
$KHC_4H_3O_6(BO)$	214	100.0	100.0	

Das bei 100° getrocknete Salz verliert bei 285° ohne weitere Zers. 8.10 % H_2O (1 Mol.), ähnlich wie Brechweinstein. SOUBEIRAN.

γ) $2KHC_4H_3O_6(BO), KHC_4H_4O_6$. — Man kocht 1 T. H_3BO_3 und 12 T. Weinstein mit viel W. 12 Stunden lang, dampft stark ein, filtriert von

ausgeschiedenem Weinstein ab, dampft die Mutterlauge zur Trocknis, nimmt mit wenig kaltem W. auf, dampft wieder zur Trocknis, und wiederholt dies mehrmals, solange noch Weinstein zurückbleibt. Schließlich wäscht man das Eindampfungsprodukt mit A. SOUBEIRAN. MEYRAC (*J. Pharm.* **3**, 8), erhielt in ähnlicher Weise durch Verdampfen einer Lsg. von 1 T. H_3BO_3 und 8 T. Weinstein über Aetzkalk farblose, sehr saure Kristalle, ll. in W., swl. in A. von höchstens 25° B. Bei der Elektrolyse ihrer Lsg. scheidet sich am positiven Pol Borsäure, am negativen Weinstein ab. A. fällt aus der Lsg. das Salz als zähe, bei weiterer Einw. des A. durch Wasserverlust weiß und fest werdende M. Das Salz enthielt 11.43 % B_2O_3, Rechn. 11.30 %. SOUBEIRAN.

Ueber die Eindampfungsprodukte von Lsgg., welche auf 1 Mol. H_3BO_3 4—5 Mol. Weinstein enthalten: SOUBEIRAN; VOGEL (*Schw.* **18**, 189).

b) *Diborweinsaures Kalium.* α) $K_2O,B_2O_3,C_4H_2O_4$. — Man kocht eine Lsg. von 1 Mol. $K_2H_4C_4O_6$ mit 3 Mol. H_3BO_3 filtriert von ungel. H_3BO_3 ab, fällt mit A. löst das ausfallende Pulver in H_2O, fällt wiederum mit A., und setzt dies so lange fort, bis alle freie Borsäure entfernt ist. In seinen Eigenschaften ähnlich a, α) und a, β). DUVE.

			DUVE.
K_2O	94	33.8	33.7
B_2O_3	70	25.18	25.0
4C	48	17.2	17.0
2H	2	0.8	0.9
4O	64	23.02	23.4
$K_2O,B_2O_3,C_4H_2O_4$	278	100.00	100.0

β) *Saures?* — Durch Erhitzen von Borsäure mit Weinstein in W. vermag man 2 Mol. H_3BO_3 und 1 Mol. Weinstein in Lsg. zu bringen. Beim Eindampfen erhält man eine glasige M., nicht hygroskopisch, welche beim Lös. in k. W. 1 Mol. H_3BO_3 hinterläßt. DUFLOS (*Schw.* **64**, 188 u. 335).

Diese Salze sind nach DUVE (*Pharm. Viertelj.* **18**, (1869) 321), anzusehen als Salze einer kondensierten Borweinsäure, während frühere Autoren, besonders DUFLOS angenommen hatten, daß die Borsäure als Basis mit der Weinsäure verbunden sei. Vgl. auch hierzu DESTOUCHES (*Bull. Pharm.* **1**, 468); TREVENIN (*J. Pharm.* **2**, 423); DULK (*Schw.* **1832**); ROSE (*Pogg.* **102**, 545); SOUBEIRAN u. CAPITAINE (*J. Pharm.* **25**, 24); WITTSTEIN (*Repert.* **106**, 2); besonders KRUG (*Arch. Pharm.* **1848**, 2).

c. *Monoborweinsaures Kalium-Ammonium.* $K(NH_4)C_4H_3O_6(BO)$. — Eine Lsg. von a, β) wird mit übersch. NH_3 versetzt. Das Salz wird durch A. gefällt oder durch Verdunsten abgeschieden. In letzterem Falle glasartige, sll. M., die erst etwas über 100° völlig wasserfrei wird. Reaktion schwach sauer. DUVE.

Durch Eindampfen der Lsg. von 2 T. Weinstein und 1 T. Ammoniumborat entsteht eine gummiartige, saure Verb. LASSONE (*Crell.* **5**, 86); VOGEL (*Schw.* **18**, 189).

R. *Weinsäure mit Kaliumchlorat.* — Versetzt man die heiße, wäßrige Lsg. von 1 Mol. Weinsäure mit 1 Mol. $KClO_3$, so schießt beim Erkalten kein Weinstein, sondern ein Doppelsalz an. DE VRY (*Ann.* **61**, 248).

S. *Cyankalium.* KCN. — Kalium absorbiert in d. K. wenig CN, weil es sich mit einer Rinde überzieht, in der Hitze absorbiert es ebensoviel Vol. CN, als es aus W. H entwickeln würde unter B. von gelblichem KCN. — K zersetzt sich in gasförmiger HCN unter Abscheidung von H zu grauem schwammigem KCN, welches in der Hitze zu einer gelben M. schmilzt. GAY-LUSSAC. HCN entwickelt aus K_2S nach SCHEELE u. GMELIN H_2S. — KCN entsteht, wenn ein Gemenge von K_2CO_3 oder KOH mit Kohle in N stark geglüht wird, im Hochofenprozeß (SMITH), ganz allgemein beim Schmelzen N-h[illegible] Substanzen mit K_2CO_3; beim Glühen von KNO_3 mit Kohle. BERTHELO[illegible] [5] **9**, 154).

Darstellung. 1. Vollständig rein gewinnt man KCN durch Ein[illegible] in eine alkohol. Lsg. von 1 T. KOH in 3 T. A., sofortiges Abfiltrier[illegible] mit A. und Trocknen über H_2SO_4. — WITTSTEIN (*Repert.* **65**, 364) misch[illegible]

konz. Lsgg. von HCN und KOH. — BRANDE u. WIGGERS (*Ann.* **29**, 65) destillieren 2 T. Blutlaugensalz mit 1½ T. konz. H_2SO_4 und 4 T. W. bis zum anfangenden Aufstoßen der M. und leiten den Dampf in eine abgekühlte Vorlage, welche die filtrierte Lsg. von 1 T. (nur bis zum Erstarren in der Kälte abgedampftem, nicht geschmolzenem) KOH in 3 bis 4 T. 90%igem oder stärkerem A. enthält. Das sich bildende KCN fällt gleich von Anfang an nieder; und der Inhalt der Vorlage bildet zuletzt einen Brei. Sie lassen diesen auf dem Filter möglichst vollständig abtropfen, waschen die Kristalle einigemal mit starkem A., pressen sie gut zwischen Papier aus, und trocknen sie möglichst schnell, z. B. auf einer erhitzten Eisenplatte. So liefern 8 T. Blutlaugensalz 3 T. KCN als weißes Kristallpulver. — Bei diesem Verfahren kommt es darauf an, daß die HCN möglichst stark ist (daher ist eine schwächere erst durch $CaCl_2$ zu entwässern); daß der A. wenigstens 92%ig ist, und daß die Lsg. des KOH in demselben ganz frisch bereitet ist, da sie sich mit der Zeit bräunt. Wenn im Gemisch die Blausäure vorwaltet, so scheint das KCN leichter im A. gelöst zu bleiben; daher verwendet man überschüssiges KOH. HERBERGER (*Repert.* **71**, 122).

2. Berechnete Mengen von $Hg(CN)_2$ und K_2S, oder solche von $Ba(CN)_2$ und K_2SO_4 werden in wss. Lsg. miteinander umgesetzt. HgS bezw. $BaSO_4$ werden abfiltriert. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* **4**, 93).

3. Man glüht völlig entwässertes $K_4Fe(CN)_6$ gelinde bei Abschluß der Luft in Gefäßen von Gußeisen oder Schmiedeeisen, bis sich kein N mehr entwickelt, und trennt mechanisch oder durch Auflösen in W. oder A. das KCN vom beigemengten Kohleneisen. — Bei zu heftigem Glühen zersetzt sich auch das KCN in N und Kohlenstoffkalium, so daß die rückständige M. mit W. H entwickelt. BERZELIUS (*Lehrb.*).

CLARK (*J. Chim. méd.* **7**, 544) zerstößt das kristallisierte Blutlaugensalz gröblich, entwässert es in der Hitze teilweise und pulvert es dann feiner, erhitzt das Pulver in einem offenen Gefäße gelinde, bis es alles W. verloren hat und in ein weißes Pulver verwandelt ist, bringt dieses in eine Flasche von Schmiedeeisen, welche mit einem gebogenen unter W. mündenden eisernen Rohre verbunden ist (auch kann eine Flasche von Gußeißen, mit geradem Rohre, welches mittels eines Korks mit einer gläsernen Gasentwicklungsröhre verbunden ist, benutzt werden), glüht heftig, bis sich kein N mehr entwickelt (oder bis eine mit einem gekrümmten Draht herausgenommene Probe rein weiß ist, und in W. gelöst, mit $FeCl_3$, welches frei von $FeCl_2$ sein muß, einen braunen Nd. liefert, der sich in HCl ohne B. von Berlinerblau löst), löst den Rückstand in W., filtriert vom Kohleneisen ab, dampft ab, läßt zum Kristallisieren abkühlen und fährt so mit der übrigen Flüssigkeit fort, solange sie noch Kristalle liefert. Diese werden bei mäßiger Wärme getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. War die Zersetzung nicht vollständig, so kristallisiert das Blutlaugensalz zuerst heraus.

CHEVALLIER (*J. Chim. méd.* **6**, 758) zieht die geglühte M. mit absol. A. aus, und destilliert vom Filtrat den A. ab.

ROBIQUET (*J. Pharm.* **17**, 653) hält das erhaltene Gemenge von KCN und Kohleneisen (etwa in einem gut bedeckten Tiegel) noch einige Zeit in Fluß, damit sich das letztere zu Boden setzt und man nach dem Erstarren die obere weiße Masse mechanisch davon trennen kann. Nicht so gut ist es, das Gemenge in wenig W. zu lösen, das Filtrat sogleich abzudampfen, und den Rückstand bis zum Schmelzen zu erhitzen, weil hierbei etwas NH_3 und Kaliumformiat entstehen kann; doch erfolgt die Zersetzung nicht so schnell, wie TILLOY annimmt, besonders nicht, wenn man, wie BERZELIUS empfiehlt, das Filtrat im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten läßt. — Man muß das Blutlaugensalz zuvor von etwa beigemischtem K_2SO_4 durch Umkristallisiren befreien. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **36**, 67).

Auf der Oberfläche der durch Glühen zersetzten und langsam abgekühlten M. finden sich schöne reine Kristalle, die man mit dem Meißel ablösen kann. Die übrige M. zieht man fein gepulvert rasch mit k. W. aus, weil sich in der Wärme das ausgeschiedene Eisen wieder mit KCN zu $K_4Fe(CN)_6$ und KOH unter Entw. von H umsetzt, dampft das Filtrat in einer Retorte ab und läßt zum Kristallisieren erkalten. Die Mutterlauge enthält, neben gelöst gebliebenem KCN, Kaliumformiat, KOH und wenig K_2CO_3 (beim Abdampfen an der Luft weniger Formiat und mehr Karbonat. GEIGER (*Ann.* **1**, 44).

Man bringt die geglühte M. gepulvert auf einen Glastrichter, befeuchtet sie mit A., wäscht sie mit k. W. aus, und dampft die zuerst erhaltene stärkere Lauge schnell zur Trocknis. Oder man kocht sie mit 60%igem A. aus, der beim Erkalten die Hauptmenge des KCN absetzt. LIEBIG (*Chim. org.* **1**, 147). Nach dieser Methode läßt sich das KCN nur dann frei von $K_4Fe(CN)_6$ erhalten, wenn man es vor dem Behandeln mit A. und W. mechanisch vom Kohleneisen trennt; denn beim Auflösen in W. setzt sich wieder etwas Fe mit dem KCN um. WITTSTEIN.

4. Nach WÖHLER wird ein Gemenge von 8 T. entwässertem $K_4Fe(CN)_6$, 3 T. K_2CO_3 und 1 T. Kohle zusammengeschmolzen. Man erhält cyanat-

freies, aber durch K_2CO_3 verunreinigtes KCN, welches sich durch Ausziehen mit A. reinigen läßt.

5. Man schmilzt äquimolekulare Mengen von $K_4Fe(CN)_6$ und K_2CO_3 bei gelinder Glühhitze im bedeckten Porzellantiegel, und gießt das gebildete Gemisch von 5 Mol. Cyanid und 1 Mol. Cyanat ($K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + Fe + CO_2$) vom abgeschiedenen Eisen ab, oder zieht es nach dem Erkalten durch W. oder A. aus. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* **1834**, 4, 93).

Genau genommen bildet sich noch etwas mehr Cyanat, denn das sich zuerst bildende $FeCO_3$ zersetzt sich, wie beim Erhitzen für sich, in CO_2, CO und Fe_3O_4, welches dann bei seiner Reduktion zu Metall in dem Verhältnis mehr Cyanat erzeugt, als es mehr O enthält, als das FeO. LIEBIG.

LIEBIG (*Ann.* **41**, 285) mengt 8 T. Blutlaugensalz, welches auf einem erhitzten Eisenblech bis zum schwachen Rösten entwässert worden ist, innig mit 3 T. reinem trocknen K_2CO_3, trägt die M. in einen schwach glühenden Tiegel ein, glüht ganz schwach, bis Proben des geschmolzenen Gemenges, von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe herausgenommen, nicht mehr zu einer braunen, dann gelben, sondern zu einer weißen M. erstarren, nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, rührt einigemal mit dem Glasstab um, und gießt nach dem Absetzen die wasserhelle Flüssigkeit von der grauen schwammigen M. in eine heiße Porzellanschale ab. Der Rückstand im Tiegel läßt sich noch benutzen, indem man ihn mit k. W. auszieht, und die Lsg. mit FeS erwärmt, wodurch wieder $K_4Fe(CN)_6$ gebildet wird, nach dessen Kristallisieren K_2S in der Mutterlauge bleibt.

Das hierbei anzuwendende K_2CO_3 muß ganz frei von K_2SO_4 sein, welches durch KCN zu K_2S reduziert würde. Ein eiserner Tiegel ist einem irdenen vorzuziehen, weil dieser von der M. durchdrungen wird, und sie durch Silikat verunreinigt. Die dunkle Rotglühhitze muß während des Prozesses gleichförmig erhalten werden. So erhält man das KCN als eine milchweiße M., frei von Eisenkörnern. Seine Lsg. in W. muß wasserhell sein. HAIDLEN u. FRESENIUS (*Ann.* **43**, 130). — Man warte nicht, bis die Gasentwicklung aufhört, sonst erhält man graues KCN, sondern nehme den Tiegel aus dem Feuer, sobald eine herausgenommene Probe nach dem Erstarren weiß ist, befördere durch Aufstoßen des Tiegels das Niedersetzen des Eisens, gieße davon das KCN ab, durch ein vorher erhitztes feines eisernes Sieb in ein mit glatten Wandungen versehenes Gefäß von Silber, Eisen oder Porzellan, und trenne nach langsamem Abkühlen durch ein scharfes Instrument die obere reine Masse vom Bodensatze. CLEMM (*Ann.* **61**, 250).

Wenn die beiden Salze nicht ganz trocken oder nicht genau im richtigen Verhältnis angewendet werden, so entwickelt sich beim Schmelzen viel NH_3. GLASSFORD u. NAPIER (*Phil. Mag. J.* 25, 58).

Wenn man die (mit Eisen gemengte) M. mit W. oder selbst mit A. auszieht, so enthält die Lsg. wieder etwas $K_4Fe(CN)_6$. WITTSTEIN (*Repert.* **65**, 364).

6. Man glüht im bedeckten Tiegel 13 T. K_2CO_3 mit 10 T. Berlinerblau, und zieht die abgekühlte M. mit A. aus. Oder man wirft $Hg(CN)_2$ auf beinahe glühendes K_2CO_3. F. u. E. RODGERS.

7. Unrein wird das KCN durch Glühen eines Gemenges von K_2CO_3 mit der gleichen oder doppelten Menge von stickstoffhaltigen organischen Körpern, z. B. von getrocknetem Blut, Fleisch oder Häuten, sowie mit der nach der trocknen Destillation der genannten Substanzen bleibenden stickstoffreichen Kohle in gußeisernen Gefäßen erhalten. Das hierbei durch einen Teil der Kohle aus dem K_2CO_3 reduzierte K vereinigt sich mit einem anderen Teil der Kohle und mit N der Tiersubstanz zu KCN. Zieht man diese M. mit W. aus, so bleibt eine durch ihre entfärbende Kraft ausgezeichnete Kohle, die *Blutlaugenkohle* zurück, und man erhält eine farblose oder gelbliche Lsg. von KCN, die *Blutlauge*, welche aber auch Karbonat, Phosphat, Sulfat, Sulfid, Chlorid, Rhodanid und $K_4Fe(CN)_6$ oder wenigstens einige dieser Stoffe enthält. Durch Abdampfen dieser Blutlauge, bis sie halb gesteht, und Ausziehen mit A. erhält man etwas reineres KCN.

8. *Durch Entschwefelung von Kaliumrhodanid.* — Man erhitzt eine Kaliumrhodanidlösung mit Eisenfeile bei Gegenwart von $FeCl_3$. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 98). — Oder man läßt Zinkstaub bei Gegenwart von 1—2 % KOH auf Kaliumrhodanid einwirken. LÜTTKE (*D. R.-P.* 89607).

9. Vollkommen cyanatfrei, aber mit NaCN gemischt, durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. $K_4Fe(CN)_6$ mit 2 At. Na. ERLENMEYER (*Ber.* **9**, 1840).

10. *Aus Metalloidnitriden.* — a) Durch Erhitzen von Phospham, PNH_2, mit K_2CO_3 und Kohle, VIDAL (*D. R.-P.* 95340). — b) Man mischt Borstickstoff, dargestellt durch Glühen von Borax mit NH_4Cl, K_2CO_3 und Kienruß und erhitzt auf Dunkelrotglut. VIDAL (*C.-B.* **1898**, 2, 242).

11. *Aus Kaliumcyanat.* — Man stellt aus CS_2 und NH_3 eine konz. Lsg. von Ammoniumsulfokarbonat dar, verwandelt diese durch Erhitzen in Ammoniumrhodanid und letzteres mittels KOH in Kaliumrhodanid. Dieses wird durch Zusammenschmelzen mit PbO in Kaliumcyanat übergeführt, das durch Reduktion mit Kohle KCN liefert. WARREN (*Chem. N.* **62**, (1890) 252; PLAYFAIR (*C.-B.* **1891**, 399).

12. *Mit Hilfe von Luftstickstoff.* — Man läßt Leuchtgas, welches möglichst wenig H enthält, vermischt mit N auf weißglühendes KOH einwirken. (Zur Gewinnung des Luftstickstoffs absorbiert man den O durch Alkali- oder Erdalkalisulfide, besser noch durch Kupfer, da das so gewonnene CuO wiederum zur Enthydrogenisierung neuer Mengen von Leuchtgas dient. Feuerluft aus der Esse, welche mittels Aetzkalk von Schwefel- und Kohlendioxyd befreit ist, kann gleichfalls verwendet werden). Das so gewonnene KCN ist unrein und wird durch Sublimation gereinigt. DURWELL (*Bull. soc. chim.* **26**, (1876) 481); DE LAMBILLY (*C.-B.* **1892**, [2] 1015). — ALDER (*D. R.-P.* 12351; *D. R.-P.* 18945; *D. R.-P.* 24334; *D. R.-P.* 32334) leitet Luftstickstoff über eine Schmelze von KOH oder K_2CO_3, welche mit Fe und Kohle gemengt ist. Ein ähnliches Verfahren vgl. BUNSEN (*Report. of the British Assoc.* **1845**, 145) nach welchem unreines KCN gewonnen wird, wenn man in einem Hochofen abwechselnde Schichten von K_2CO_3 und Kohle bei hoher Temp. und starkem Wind erhitzt. Das abfließende KCN kann zur Bereitung von $K_4Fe(CN)_6$ dienen. Vgl. auch JOUNG (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 1196; *C.-B.* **1895**, [1] 670).

13. *Mit Hilfe von Ammoniak usw.* — Man leitet NH_3 über eine glühende Mischung von K_2CO_3 und Kohlenpulver, SIEPERMANN (*C.-B.* **1887**, 291) oder benutzt an Stelle des NH_3 die stickstoffhaltigen Destillationsprodukte von Knochenöl, Torföl oder Kerosinschieferöl. BULBY (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 744; oder man leitet ein Gemenge von NH_3 und CO über eine Schmelze aus KOH und Kohle. BARR u. MACFARLANE (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 602). Vorteilhaft benutzt BERGMANN (*J. f. Gasbel.* **1896**, 117) ein Gemisch von NH_3 und Leucht- oder Generatorgas und Holzkohle bei 1000—1100°. HOOD u. SALOMON (*D. R.-P.* 87613) glühen ein Gemisch von K_2CO_3 mit Zn, Mn oder Pb im Ammoniakstrom. — CARO u. FRANK (*D. R.-P.* 88363; *D. R.-P.* 92587; *D. R.-P.* 95660) erhitzen K_2CO_3 in einem Strome von NH_3 und NO oder von Wasserdampf und N, oder sie lassen diese Gase auf Kaliumkarbid einwirken. Desgl. behandelt BEHRINGER (*D. R.-P.* 90999) Karbid mit NH_3, jedoch geht die Vereinigung noch besser, wenn man nach CASTNERS Methode zuerst bei 350° aus NH_3 und Metall das Metallamid herstellt und dies dann bei erhitzter Kohle reagieren läßt. Dieses Verfahren wird jedoch hauptsächlich zur Darstellung von *Natrium*cyanid angewendet, ebenso wie dasjenige der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt (*D. R.-P.* 124977; *D. R.-P.* 126241), welche in ein geschmolzenes Gemisch von Alkalicyanid, Alkalimetall und Kohle, NH_3 einleitet, wobei sich das entstehende Alkaliamid mit dem Alkalicyanid zu Dialkalicyanamid umsetzt: $\overset{I}{M}NH_2 + \overset{I}{M}CN = CNN\overset{I}{M}_2 + H_2$. Das letztere, welches viel beständiger ist als Alkaliamid, geht bei etwas höherer Temperatur bei Gegenwart von Kohle quantitativ in Cyanid über.

Verunreinigungen. Kann von Sulfiden oder Karbonaten durch Schmelzen mit Zinkcyanid befreit werden. CROWTHER (*D. R.-P.* 83320). — 1. K_2CO_3: bleibt beim Auflösen in A.

von 36° B. zurück, und zeigt dann die alkal. Rk., das Aufbrausen mit Säure usw. Schüttelt man es mit kaltem 78%igen A., so zerfließt das K_2CO_3 zu einer sich zu Boden senkenden Schicht. GEIGER. — 2. K_2S: gibt mit Bleisalzen, statt eines weißen, einen schmutzigen Nd.; das beim Zufügen von überschüssiger verd. H_2SO_4 entweichende Gas bräunt Bleizuckerpapier. — 3. K_2SO_4: Durch $BaCl_2$ nachweisbar. — 4. KCl: Man schmilzt mit KNO_3 und K_2CO_3, laugt mit W. aus und fällt mit $AgNO_3$. — 5. SiO_2: Durch Eindampfen mit HCl. — 6. $K_4Fe(CN)_6$: durch die Berlinerblaufällung. — 7. KCNS: gelbrote Färbung mit $FeCl_3$. — 8. KCNO: Aus der heißen Lsg. des nach der RODGERS'schen Methode erhaltenen KCN schießen Blättchen von Kaliumcyanat an. Wenn der in kochendem A. von von 36° B. lösliche Teil des KCN mit Säuren CO_2 entwickelt, und aus Baryumsalzen $BaCO_3$ fällt, so darf man auf Kaliumcyanat schließen, doch könnte auch etwas K_2CO_3 vom A. aufgenommen sein. — 9. Mit *ameisensaurem Kalium*. a) Das Kaliumcyanid schwärzt sich dann beim Glühen. — b) Man leitet durch die wäßrige Lsg. CO_2, bis alle Blausäure ausgetrieben ist, zieht die abgedampfte Masse mit A. aus, dampft ab, und destilliert den trockenen Rückstand mit verd. H_2SO_4, wobei die Ameisensäure übergeht, welche Quecksilber- und Silbersalze reduziert.

Die Reinheit des KCN läßt sich schließlich auch durch quantitative bes. maßanalytische Bestimmung des Cyangehaltes ermitteln.

Eigenschaften. Es kristallisiert nach dem Schmelzen in wasserhellen Würfeln, und aus der wss. Lsg. in wasserfreien Oktaedern und Cubo-Oktaedern. Spez. Gew. 1.52. BÖDEKER (*J. B.* **1860**, 17). Es schmilzt bei dunkler Glühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit, wobei die auf nassem Wege erhaltenen Kristalle schwach verknistern. GEIGER. Scheint sich in der Weißglühhitze unzersetzt zu verflüchtigen. Geruchlos (in feuchtem Zustande nach Blausäure riechend durch Einwirkung des atmosphärischen CO_2). Schmeckt stark alkal. und bitter nach Blausäure. Reagiert stark alkalisch; sehr giftig.

Bildungswärme aus den Elementen: 64.70 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, (1880) 79); aus K und CN: 65.35 Kal., THOMSEN, 67.60 Kal. BERTHELOT. Neutralisationswärme $K_2O_{Lös.} + 2HCN_{Lös.} = 3.00$ Kal. BERTHELOT. Lösungswärme: -3.01 Kal., THOMSEN, -2.86 Kal. bei 20°, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 104). Reaktionswärme $4C + KNO_3 = 3CO + KCN$ bei 0°: 35.70 Kal. BERTHELOT.

KCN zerfließt an der Luft, und löst sich sehr reichlich in W. Beim Einkochen der Lsg. an der Luft verflüchtigt sich mehr HCN, und es hinterbleibt mehr Karbonat als Formiat. GEIGER. — Bei Mittelwärme geht das gelöste oder feuchte KCN an der Luft unter allmählicher Aufnahme von CO_2 und Entw. von HCN in Karbonat über.

Die wss. Lsg. hält sich bei mittlerer Wärme in verschlossenen Gefäßen. GEIGER. Beim Kochen zerfällt sie in NH_3 und Formiat. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **48**, 398). GEIGER (*Ann.* **1**, 54). — Diese Zersetzung erfolgt anfangs rasch, dann langsam, so daß man das W. öfters erneuern muß, um alles KCN zu zersetzen. Auch beim Erhitzen von KCN mit KOH bildet sich anfangs ebenfalls NH_3 und Formiat, aber dieses zersetzt sich dann noch vor dem Glühen in H und Karbonat. PELOUZE. — Daher entwickelt sich auch NH_3, wenn man, wie GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **8**, 440) schon früher fand, heißes KCN in W., oder KCN in h. W. löst.

Aus der wss. Lsg. vertreibt CO_2 die gesamte HCN. Leitet man kohlendioxydfreie Luft oder H durch die Lsg., so verschwindet gleichfalls ein Teil der HCN; infolge der Bildung von KOH kommt jedoch diese Reaktion bald zum Stillstand. NAUDIN u. MONTHOLON (*Ber.* **9**, 1433).

Die wss. Lsg. von KCN wird bei der Elektrolyse in CO_2, NH_3 und KOH zersetzt. SCHLAGDENHAUFFEN (*N. J. Pharm.* **44**, 100). BARTOLI u. PAPASOGLI (*Gazz. chim.* **13**, 37). Sie löst Metalle auf unter B. von KOH und eines Metalldoppelcyanids. Zn, Fe [illegible] dabei auch bei Luftabschluß Wasserstoff [illegible] Luftzutritt (vgl. jedoch bei Au) unte[illegible] ilber und Platin wirkt es gar

Es bildet zahlreiche lösliche Doppelverbindungen mit Schwermetallcyaniden. Desgl. eine solche mit Kaliumnitrit (vgl. S 183).

KCN ist in absol. A. oder in 90 T. 95 % A. fast unlösl. Etwas reichlicher löst es sich in 78 %igem und reichlich in 35 %igem A. Aus wss. Lsg. wird es durch 95 %igen A. gefällt. GEIGER. — Löst sich ein wenig in Methylalkohol. LOBRY (*Z. physik. Chem.* **10**, 784).

In der Lsg. von KCN löst sich S nicht auf, Se leicht, schon bei mäßiger Wärme. WIGGERS (*Ann.* **29**, 319). H_2S färbt die konz. Lsg. rotbraun, nach kurzer Zeit erfolgt Abscheidung von Chrysean, $C_4H_5N_3S_2$, in gelben Nadeln. WALLACH (*Ber.* **7**, 902). Beim Einleiten von SO_2 in eine k. 40 %ige Lsg. tritt anfangs gleichfalls Bräunung ein, bald aber setzt sich die Doppelverbindung KCN,SO_2,H_2O (vgl. unten bei T) ab. ETARD (*Compt. rend.* **88**, (1879) 649). — $KMnO_4$ liefert in der Kälte Kaliumcyanat, in der Hitze HNO_2 und HNO_3, CO_2, Oxal- und Ameisensäure, sowie NH_3 und Harnstoff. HÖNIG u. ZATZEK (*Ber. Wien. Akad.* **88**, [2] 532; SAINT-GILLES (*Compt. rend.* **46**, (1858) 624); BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **89**, (1879) 1115); VOLHARD (*Ann.* **259**, (1890) 377). — Chlorkalklösung liefert Calciumcyanat. ZINO (*J. Pharm. Chem.* [4] **22**, (1875) 101.

Chlor und *Brom* erhitzen sich mit der Lsg. von KCN unter B. ammoniakalischer Dämpfe und Ausscheidung einer schwarzen, dem Paracyan ähnlichen Substanz. Wird die Lsg. des KCN aber während der Einw. mit Eis gekühlt, so entstehen bei nur schwacher Bräunung Chlorcyan resp. Bromcyan. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* **61**, 480). Chlor bildet beim Einleiten in die verdünnt alkoholische Lösung CNCl, Cyaniminokohlensäureäthyläther und Diiminooxaläthyläther. NEF (*Ann.* **287**, 296). Die Lsg. von KCN nimmt beim Kochen viel Jod auf, wobei eine erst braune, dann farblose Flüssigkeit entsteht, welche beim Erkalten zu einem Kristallbrei gesteht. LIEBIG (*Ann.* **50**, 355). Hierbei bildet sich eine Doppelverbindung von Jodcyan und Kaliumjodid (vgl. S. 187). — KCN nimmt Jodstickstoff ohne alle Gasentwicklung auf; die farblose Lsg. liefert, im Vakuum verdunstet, eine kristallinisch-körnige, sehr zerfließliche M., deren Lsg. nach Jodoform riecht, und mit $HgCl_2$ einen gelben Ndg. ergibt. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* **69**, 78).

KCN verpufft heftig beim Erhitzen mit KNO_3 oder $KClO_3$, gibt mit Pt gemengt beim Erhitzen im W.-dampf bei 500—600° Kaliumhydroxyd, $K_2Pt(CN)_4$ und H. DEVILLE u. DEBRAY (*J. B.* **1876**, 299). Mit Mg erglüht es, auf Rotglut erhitzt lebhaft unter B. von Magnesiumnitrid und Kaliumkarbid. EIDMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, 1).

KCN nimmt leicht O auf und geht in Cyanat über; langsam beim Schmelzen an der Luft, schneller beim Schmelzen mit den Oxyden des Mn, As, Sb, Sn, Pb, Fe und Cu (unter Feuererscheinung), wobei MnO, in den anderen Fällen Metall entsteht. Reduziert auch Sulfide, z. B. Sb_2S_3 oder SnS_2 zu Metallen unter B. von Rhodanid. LIEBIG. Gibt mit S Rhodanid. PORRET. Mit K_2SO_4 geschmolzen gibt es Sulfid und Cyanat. LIEBIG (*Ann.* **38**, 31). Bei niedriger Temp. ist die Zersetzung sehr unvollständig. Mit entw. $Na_2S_2O_3$ zersetzt es sich nach: $4KCN + 4Na_2S_2O_3 = 4NaCNS + Na_2SO_4 + Na_2S + 2K_2SO_4$. A. FROEDE (*Pogg.* **119**, 317).

Wird bei gewöhnlicher Temp. von trockenem CO_2 nicht angegriffen; bei Erhöhung der Temp. wird es erst schwarz, dann weiß, und geht in Cyanat über, während Kohlenoxyd entweicht. EILOART (*C.-B.* **1886**, 770).

T. *Cyankalium mit Schwefeldioxyd.* — a) *Neutrale Verbindung.* KCN,SO_2,H_2O. — Leitet man in die 4 %ige kalt gehaltene Lsg. von KCN einen Strom von SO_2, so bräunt sich die Lsg. mit der Zeit und setzt nach einigen Tagen nierenförmige Kristallmassen ab, die aus W. umkristallisiert und mit Tierkohle entfärbt werden. — Harte, sphärisch gruppierte Nadeln, ll.

in k., noch leichter in heißem W. Entwickelt beim Kochen NH_3. Reduziert Gold- und Silbersalze zu Metallen, gibt bei der trockenen Destillation W., SO_2 und hinterläßt KCNS; gibt bei der Destillation mit PCl_5 Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid, aus welchen Reaktionen für die Verbindung die Konstitution $OS(OH)_2$.CN.K (mit 6-wertigem Schwefel) hergeleitet werden kann. Giftig. ETARD (*Compt. rend.* **88**, (1879) 649).

b) *Saure Verbindung.* $KCN,SO_2;HCN,SO_2,3H_2O$. — Man versetzt die Lsg. von a) mit verd. Säure, wobei keine Entw. von SO_2 oder HCN eintritt. Weißer sandiger Nd.; mikroskopische, aus radial angeordneten Kristallen zusammengesetzte Körnchen. Reduziert Gold- und Silbersalze in der Kälte, verhält sich beim Kochen wie a), sehr wl. in k. W. zersetzlich in heißem. ETARD.

c) *Verbindung von T a) mit saurem schwefligsaurem Kalium.* $KCN,SO_2,KHSO_3$. — Man übersättigt die Mutterlauge von T a) mit SO_2, entfärbt die Lsg. und läßt einige Tage stehen. 2—3 cm lange, zu Kugeln vereinigte strahlige Nadeln, wahrscheinlich sehr verlängerte Oktaeder. ETARD.

U. *Cyankalium mit salpetrigsaurem Kalium.* $KCN,KNO_2,{}^1/_2H_2O$. — 50 g KNO_2 und 20 g KCN von 99 % werden in möglichst wenig W. gelöst, vom abgeschiedenen Schlamm abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Die nach 14 Tagen ausgeschiedene Kruste, welche aus einem Gemenge des Doppelsalzes mit KCN besteht, wird abfiltriert und das Filtrat weiter verdunstet. Kurze, doppelbrechende Prismen. Unempfindlich gegen selbst starke Induktionsfunken, sowie gegen Stoß und Schlag; zersetzt sich bei Berührung mit einer Flamme unter nur schwacher Detonation, explodiert jedoch beim Erhitzen auf 400—500° mit furchtbarer Gewalt. Zerfällt beim Verdunsten der neutralen Lsg. zum Teil in die freien Komponenten, gibt mit $AgNO_3$ Silbercyanid und -nitrit. Ist daher als Doppelsalz aufzufassen. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 259).

		HOFMANN.
K	49.1	49.25
C	7.5	7.4
N	17.6	17.3
H	0.6	0.7
O	25.2	—
$KCN,KNO,{}^1/_2H_2O$	100.0	

V. *Schwefelcyankalium, Rhodankalium.* KCNS. — A. Durch Schmelzprozesse. 1. *Aus $K_4Fe(CN)_6$, K_2CO_3 und S.* — Ein inniges Gemenge von 46 T. (bei 100° getrocknetem) $K_4Fe(CN)_6$, 17 T. reinem K_2CO_3 und 32 T. S wird im bedeckten Tiegel zuerst gelinde geglüht (um das gebildete $K_2S_2O_3$ zu zerstören), dann zum ruhigen Fluß erhitzt (bis eine Probe oder wss. Lsg. mit $FeCl_3$ eine rote und nicht mehr eine grünliche Färbung) gibt. Die ausgegossene und erkaltete Schmelze wird zerkleinert, mit H_2SO_4 neutralisiert und durch A. das KCNS vom K_2SO_4 getrennt, der sie wird direkt mit A. ausgekocht, heiß filtriert und die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle zwischen Fließpapier gepreßt und in verschlossenem Gefäße aufbewahrt. LIEBIG (*Ann.* **50**, 345; **51**, 288), HENNEBERG (*Ann.* **73**, 229). Der beim direkten Extrahieren mit A. auf dem Filter verbleibende Rückstand enthält feine Schuppen von FeS_2 und K_2SO_4 (kein Mellonkalium und K_2CO_3) und kann wiederholt mit A. behandelt werden. LIEBIG.

2. Hierher gehört auch das Verfahren von BABCOCK (*Zeitschr. Chem.* **1866**, 666), s. a. SKEY (*Bull. soc. chim.* **20**, (1873) 316), nach welchem in (aus $K_4Fe(CN)_6$ und K_2CO_3 bereitetes) geschmolzenes KCN Schwefel eingetragen wird (auf 2 T. KCN 1 T. S).

3. — α) Durch Zusammenschmelzen von KCN mit K_2S_3 nach: $2KCN + K_2S_3 = 2KCNS + K_2S$. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, 534). — β) Auch durch Zusammenschmelzen stickstoffhaltiger organ. Substanzen mit Kaliumpolysulfid. AUFSCHLÄGER (*Z. analyt. Chem.* **35**, 315). — γ) Man behandelt geschmolzenes Kaliumsulfid mit $(NH_4)_2SO_4$, Kohle und Schwefel. FLECK (*Dingl.* **169**, (1863) 209).

4. *Aus* $K_4Fe(CN)_6$ *und S.* — 2 T. des ersteren und 1 T. des letzteren werden wie bei 1. geschmolzen und mit W. ausgezogen. Die anfangs farblose Lsg. färbt sich an der Luft oder durch Einw. von salpetriger Säure infolge der Oxydation des Ferrosalzes und B. von Ferrirhodanid rot und wird nach Umsetzung mit K_2CO_3 oder KOH in der Hitze filtriert, worauf zum Kristallisieren abgedampft wird. GROTTHUS, A. VOGEL.

Ueber diese Methode vgl. VÖLKEL (*Ann.* **43**, 88), GMELIN (*Handb. der organ. Chemie* Bd. IV), LIEBIG (*Pogg. Ann.* **15**, 553), MILLET (*J. Pharm.* **27**, 628), TURNER (*Edinb. J. of. Sc.* **5**, 248).

5. Man schmilzt 1 T. $K_4Fe(CN)_6$ mit 3 T. trockenem $K_2S_2O_3$. FRÖHDE (*Pogg.* **119**, (1863) 317); DOBBIN (*Chem. N.* **77**, (1898) 131); HIRSCH (*Ber.* **31**, 1275).

6. Ein Gemenge von 30 T. $Hg(CN)_2$, 12 T. KOH und 14 T. S wird bis zum ruhigen Fluß erhitzt, die noch warme, schwarzgraue M. mit abs. A. ausgezogen und das Sulfid (nebst etwas Hg) abfiltriert. ARTUS (*J. prakt. Chem.* **8**, 252) vgl. auch BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **10**, 64).

B. Auf nassem Wege. 1. Eine wss. Lsg. von $Hg(CN)_2$ wird mit der berechneten Menge K_2S_3 umgesetzt. DUFLOS (*Schw.* **65**, 237). 2. PORRET kochte 3 bis 4 T. Berlinerblau mit der wss. Lsg. von 1 T. Kalischwefelleber, säuerte das Filtrat mit H_2SO_4 schwach an, ließ es in der Kälte mit Braunsteinpulver stehen, um Sulfid und Thiosulfat zu zerstören, fällte das Filtrat mit einer Lsg. von 2 T. Kupfervitriol und 3 T. Eisenvitriol und setzte das ausgewaschene Cuprorhodanid mit KOH um.

3. Aus CS_2 und $(NH_4)_2S$ wird dithiosulfokohlensaures Ammonium dargestellt und dieses mit K_2S umgesetzt. GÉLIS (*Ann. du Conserv. des Arts et Métiers* **3**, 50).

Wasserhelle lange gestreifte Säulen und Nadeln, mit 4 Flächen zugespitzt; lange vor dem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzbar, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. GROTTHUSS. Schmp. 161.2° POHL (*J. B.* **1851**, 59); Spez. Gew. 1.886—1.906. BOEDEKER (*J. B.* **1860**, 17). Schmeckt erst rettigartig, dann salzig kühlend, GROTTHUSS; schmeckt salzig kühlend, dem Salpeter ähnlich, BERZELIUS. Narkotisch giftig, wie Blausäure. A. VOGEL. Bildungswärme aus den Elementen 46.90 Kal. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 534). —

Das Kaliumrhodanid zerfließt an der Luft. Bei 0° lösen sich in 100 T. Wasser 177.2, bei 20° 217 T. des Salzes. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 68; *Pogg.* **136**, 276). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O. 0.342, Mol. Gefrierp.-Ernied. 33.2. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 510). Lösungswärme —6.10 Kal. JOANNIS.

Beim Mischen mit $^2/_3$ des Gewichts an W. von 10.8° fällt die Temp. auf —23.7°, sodaß das Kaliumrhodanid ein vorzügliches Material für Kältemischungen darstellt, da es durch Verdunsten wiederersetzt werden kann. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 69).

Löslich auch in Alkohol, besonders reichlich in der Hitze.

Leitfähigkeit in flüssigem SO_2:

v	10.4	22.2	36.3	53.9	73.0
μ	17.4	17.8	19.2	20.9	22.9

WALDEN (*Ber.* **32**, (1899) 2866).

Das KCNS hält bei Luftabschluß mäßige Glühhitze ohne Zersetzung aus, und bildet kein Mellonkalium; an der Luft geglüht, verbrennt es zu K_2SO_4, und beim Erhitzen an feuchter Luft oder in feuchtem Zustande

entwickelt es CO_2 und Ammoniumkarbonat, während sich dem Rückstande Kaliumsulfid beimengt. BERZELIUS. Mit 5 T. $KClO_3$ gemengt verpufft es heftig, sowohl beim Stoß, als beim Berühren mit konz. H_2SO_4. GROTTHUSS. Das Licht bei diesem Verpuffen ist purpurrot. JOHNSTON (*Schw.* **57**, 379). — Eine wss. Lsg. von KCNS zersetzt sich, auch in verschlossenen Flaschen, allmählich, schneller beim Kochen unter Bildung von NH_3. A. VOGEL. Um die Lösung haltbarer zu machen, versetzt man sie daher mit Alkohol.

Wird Kaliumrhodanid im Porzellantiegel geschmolzen, so färbt es sich nach einiger Zeit braungrün und zuletzt schön indigblau, wird aber beim Erkalten wieder weiß und ist noch völlig löslich in Wasser. NÖLLNER (*Pogg.* **98**, 189). Soll auf eine Dissoziation zurückzuführen sein. GILES (*Chem. N.* **83**, 61).

Leitet man trockenes Chlorgas über schmelzendes KCNS, so wird dasselbe unter heftigem Aufblähen gelb und undurchsichtig, immer dickflüssiger und zuletzt fest. Hierbei verflüchtigt sich Chlorschwefel und in Nadeln sublimierendes Chlorcyan, (wohl Cyanurchlorid. EPHR.), 4 bis 5% des KCN betragend. Bei einem gewissen Zeitpunkt erhebt sich ein dicker roter Dampf, der ein rotes und gelbrotes blättriges Sublimat bildet. Als Rückstand bleibt ein Gemenge von KCl und unreinem Mellon. LIEBIG. Erhitzt man KCl nicht über den Schmelzpunkt des KCNS, so ist der anfangs übergehende Chlorschwefel noch von einem anderen Produkt begleitet; hierauf folgt das Chlorcyan. — Das rote und gelbrote Sublimat enthält, durch Erwärmen an der Luft vom anhängenden Chlorcyan befreit 67.9% S und scheint eine dem Pseudoschwefelcyan ähnliche, aber schwefelreichere Verbindung zu sein. In trockenem Chlorgas gelinde erwärmt, geht es unter Entw. von Chlorschwefel in eine rotgelbe Verbindung über, welche nur noch 57.05% enthält. Es löst sich nicht in KOH, aber nach dem Abgießen desselben zum Teil in W. — Zieht man aus dem Rückstande durch W. das KCl aus, so hinterbleibt ein hellgelbes leichtes Pulver, welches ganz oder fast ganz frei von S ist, sich leicht in Alkalien und HNO_3 löst und nach dem Glühen ganz mit Mellon übereinstimmt. LIEBIG (*Pogg.* **15**, 548; *Ann.* **10**, 6 u. 38; **43**, 97).

Wenn man Chlorgas anwendet, welches mittels Durchleitens durch W., dann durch Chlorkalk von HCl befreit, dann noch durch Calciumchlorid entwässert wurde, so erhält man fast nur Chlorschwefel, Chlorcyan und KCl und kein oder sehr wenig gelbrotes Sublimat und Mellon. VÖLCKEL (*Ann.* **43**, 97; *Pogg.* **58**, 152).

Wird Chlorgas durch eine Lsg. von KCNS geleitet, so fällt pomeranzengelbes Pseudoschwefelcyan aus. Dieses ist um so rotgelber, je konzentrierter die Lsg. ist und entsteht bei sehr starker Verdünnung gar nicht. Die Flüssigkeit wird bald sehr sauer, und überschüssiges Cl zersetzt den Nd. in H_2SO_4,CO_2 und HCl und falls kein zu großer Ueberschuß von Cl vorhanden ist auch in NH_3. LIEBIG (*Pogg.* **15**, 548; *Ann.* **39**, 212; **50**, 337). Beim Abkühlen der konz. Lsg. des KCNS entsteht beim Durchleiten des Cl außer Pseudoschwefelcyan noch H_2SO_4 und HCN (oder C_2N_2). NH_3 und CO_2 entstehen nur bei Ggw. von Kaliumcyanid. Wird das Filtrat verdampft, so entweicht HCl und es hinterbleibt viel KCl neben wenig K_2SO_4. VÖLCKEL. Vgl. auch PARNELL (*Phil. Mag. J.* **17**, 249). LAURENT u. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* **19**, 100). Wird die konz. Lsg. des KCNS nicht abgekühlt, so erhitzt sich dieselbe bis zum Kochen, es entweichen HCNS,CO_2 und wenig C_2N_2, daneben entsteht ein gelber Nd. (heller als Pseudoschwefelcyan gefärbt, mit 18.22% C, 1.26% H, 55.86% S) und HCl, NH_4Cl und $KHSO_4$ bleiben gelöst. VÖLCKEL. Eine sehr verd. Lsg. gibt nach A. VOGEL keinen Nd., sondern nur H_2SO_4.

Konz. HNO_3 fällt aus der wss. Lsg. des KCNS ebenfalls Pseudoschwefelcyan. Mischt man 2 bis 2½ HNO_3, 1.43, mit der kalten Lsg. von 1 T. KCNS in 3 T. W., gießt das Gemisch von den erzeugten Salpeterkristallen ab, und erhitzt es gelinde, so kommt es auf einmal von selbst ins Kochen, und entwickelt unter heftigem Aufbrausen NO und CO_2, während Pseudoschwefelcyan niederfällt: die Flüssigkeit enthält H_2SO_4 und NH_3. Bei mehr als 3 T. HNO_3 auf 1 T. KCNS fällt kein Nd. aus. LIEBIG (*Pogg.* **15**, 548). Ueber die Natur des Nd. s. auch VÖLCKEL (*Ann.* **43**, 95), der auch dieselben Prod. erhielt. Vgl. ferner Lehrbücher d. organ. Chemie.

Gasförmige trockene HCl zersetzt schmelzendes KCNS heftig unter Entw. von HCN, CS_2 und NH_4Cl und unter B. einer dichten gelbr[illegible] sublimierenden Masse. LIEBIG (*Pogg.* **34**, 576). Daselbst auch über d[illegible] des roten Sublimats.

Wird in die gesättigte wss. Lsg. des KCNS unter dauernd[illegible]

Kühlung gasförmige HCl geleitet, so bilden sich Persulfocyansäure, die ausfällt, CS_2 und CO_2 (in geringer Menge, oft gar nicht), ferner HCN, NH_3 und Ameisensäure, aber kein H_2S. VÖLCKEL (*Ann.* **43**, 80). Beim Kochen mit viel überschüssiger HCl entsteht dagegen CO_2, CS_2 und NH_3.

KCNS gibt mit $SbCl_3$ erhitzt, CS_2, Mellonkalium und Sb_2S_3. LIEBIG (*Handwörterbuch* **1**, 423). PCl_5 zersetzt bei mäßiger Wärme nach: KCNS $+ PCl_5 = CNCl + KCl + PSCl_3$. In höherer Temperatur bilden sich auch festes Chlorcyan und gelbe Zersetzungsprod. SCHIFF (*Ann.* **106**, 116).

$KMnO_4$ oxydiert in saurer Lsg. vollständig zu H_2SO_4 und HCN. ERLENMEYER (*Verh. der nat. med. Ver. z. Heidelb.* **1**, 169); in alkal. Lsg. entsteht Cyanat und Sulfat. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* **55**, 374).

Ueber das Verhalten einer wss. Lsg. von KCNS bei der Elektrolyse s. SCHLAGDENHAUFFER (*N. J. Pharm.* **44**, 100), BUNGE (*Ber.* **3**, (1870) 297).

H_2O_2, verd. HNO_3, salpetrige Säure, Chlor- und Bromwasser, H_2SO_4, HCl, $H_2C_2O_4$ und Essigsäure bringen in einer konz. Lsg. von KCNS eine rote Färbung hervor, die auf Zusatz von W. oder beim Erwärmen verschwindet. Im letzteren Fall entweicht ein farbloses Gas, welches eisenfreies Papier innerhalb einiger Stunden rosenrot oder lila färbt und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, lauchartig riechenden, Ferrisalze stark rötenden Flüssigkeit verdichtet. Die rote Färbung der wss. Lsg. des KCNS wird auch durch Reduktionsmittel zerstört, durch HNO_3 aber wieder hervorgerufen. BESNOU (*N. J. Pharm.* **22**, 161); DAVY (*J. B* **1865**, 294). — Mit überschüssigem K_2CO_3 schmilzt das KCNS zu einer dünnen Flüssigkeit zusammen, die anfangs Blasen entwickelt, dann ruhig fließt, beim Erkalten nur sehr langsam und zwar zu einer braungelben Masse erstarrt. Diese liefert, mit A. gekocht, ein gelbes Filtrat, welches nach NH_3 und Xanthonsäure riecht und beim Erkalten viel $K_2S_2O_3$ und wenig S absetzt, aber auch unzersetztes KCNS enthält. GMELIN. Beim Glühen mit Ag und anderen Metallen gibt KCNS an diese seinen S ab. GROTTHUSS.

W. *Schwefelcyankalium mit Schwefeldioxyd.* — KCNS verbindet sich bei niederer Temp. mit SO_2. FOX (*Z. physik. Chem.* **41**, (1902) 458). Bei 20° beträgt die Aufnahme an SO_2 0.28 Mol., wobei die M. gelb wird und zusammenbackt. WALDEN u. CENTNERSZWER (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 435).

X. *Selencyankalium.* KCNSe. — 1. Wird $K_4Fe(CN)_6$ mit Se in einer Retorte geschmolzen, so entweicht N (und CSe_2?) und es hinterbleibt ein Rückstand von Eisenselenid und KCNSe. Man laugt mit W. aus und dampft ab. BERZELIUS (*Schw.* **31**, (1820) 60). — 2. Die durch Schmelzen von 3 T. entwässertem $K_4Fe(CN)_6$ und 1 T. Se erhaltene grünschwarze M. wird mit absol. A. digeriert. Das Filtrat wird zur Zersetzung von KCNO und KCN mit CO_2 behandelt, $KHCO_3$ abfiltriert und, zur Entfernung von HCN und Zersetzungsprodd. der HCNO, sowie des A. destilliert. Der Rückstand wird mit W. behandelt, ausgeschiedenes Se abfiltriert und im Vakuum über H_2SO_4 zur Kristallisation gebracht. CROOKES (*Ann.* **78**, (1851) 177). — 3. Bei dem Verfahren nach 1. und 2. geht 10—20 % Se verloren, weswegen SCHIELLERUP (*Ann.* **109**, (1859) 125), sowie KYPKE und NEGER (ebendort **115**, (1860) 217) das Se zunächst durch HNO_3 in selenige Säuren überführen, diese mit SO_2 reduzieren und das flockige Se in 10 % KCN lösen, eindampfen und mit dem Rückstand wie bei 4. verfahren. — 4. Durch Lösen von Selen in KCN. WIGGERT. Nach MUTHMANN u. SCHRÖDER (*Ber.* **33**, (1900) 1765), arbeitet man wie folgt: Ein inniges Gemenge von 70 g 99 % KCN und 70 g feingepulverten käufl. Selens wird bei möglichst niederer Temperatur verschmolzen und die rötlich graue Schmelze unter zeitweiligem Ersatz der verdampfenden Lsg. mit 40 ccm W. 3—4 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, bis das Selen vollständig gelöst ist. Man dampft zur Trocknis,

löst den Kristallbrei in 1 l abs. A. auf, filtriert, leitet CO_2 ein und verfährt wie bei 2.

Wasserfreie Kristalle, vom Aussehen und Geschmack des KCNS. In W. noch ll. (unter bedeutender Temperaturerniedrigung) als dieses und äußerst zerfließlich. Bei Luftabschluß erhitzt beständig. An der Luft bei wenig über 100° zersetzlich.

Aus der wss. Lsg. fällen Säuren und Salze schwächerer Basen (z. B. $Fe_2(SO_4)_3$) einen roten, dem Selen ähnlichen Körper, unter Entw. eines widrigen Geruchs. Bei der Destillation eines solchen Gemisches wird ein unerträglich riechendes, anfangs feurig gewürzhaft, dann widrig bitter schmeckendes, Lackmus nicht rötendes wss. Destillat erhalten, also keine Selencyanwasserstoffsäure. Der Rückstand der Destillation enthält ein Ammoniumsalz. BERZELIUS.

Nicht bloß stärkere Mineralsäuren, sondern auch Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure, diese jedoch in der Kälte langsamer, zersetzen die wss. Lsg. des KCNSe. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann orange, und setzt ein scharlachrotes Pulver von Se ab, während HCN frei wird. Cl fällt aus der wss. Lsg. ebenfalls Se und bildet Chlorcyan. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **16**, 618). Nach VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* **41**, (1884) 18; **46**, (1886) 193; *Ann. chim. Phys.* [6] **9**, (1886) 326), entsteht durch Cl oder J zuerst eine Körper $C_3N_3KS_4,H_2O$ oder $C_2N_2Se_3$, $KCNSe,H_2O$, zuletzt $C_3N_3KSe_3$. Gibt mit Mercurisalzen charakteristische Doppelsalze (s. u. Quecksilber).

		MUTHMANN u. SCHRÖDER.
K	27.08	27.23
Se	54.86	54.77

Y. *Tellurcyankalium.* Beim Schmelzen von Tellur mit KCN bildet sich eine gleichförmige M., aus welcher jedoch W. reines KCN unter Hinterlassung pulverförmigen Tellurs auszieht. BERZELIUS (*Lehrb.*). Durch Zusammenschmelzen des Te mit $K_4Fe(CN)_6$ erhält man eine schwarze M., die sich gegen W. ebenso verhält. BERZELIUS (*Schw.* **31**, 62). Eine heiße konz. Lsg. von KCN nimmt Te auf und enthält eine dem KCNS entsprechende Verb. Die Lsg. scheidet mit HCl kein Te, wohl aber durch O oder alkal. Zuckerlsg. solches ab. SHIMOSÉ (*Ch. News* **49**, 157).

Z. *Jodkalium mit Jodcyan.* $KJ,4CNJ,H_2O$. — Man löst J in einer konz. Lsg. von KCN und gibt einen großen Ueberschuß von Jodjodkaliumlösung hinzu. (Vgl. S. 182, Abs. 4.) Kleine farblose Nadeln, gibt Jodcyan ab, ist sehr unbeständig, weshalb das Trocknen mit Schwierigkeiten verbunden ist. Es ist möglich, daß die Substanz wasserfrei ist. Ll. in W., A. und Ae. MATHEWSON u. WELLS (*Americ. Chem. J.* **30**, (1903) 430). LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 220), hatte für das Salz sogar einen Wassergehalt von $4H_2O$ gefunden.

		MATHEWSON u. WELLS.
K	4.91	5.61
5J	79.76	79.42
4CN	13.06	12.44
H_2O	2.26	2.53 (Diff.)
$KJ,4CNJ,H_2O$	99.99	100.00

Ueber weitere V[illegible] den später abgehandelten Elementen.

Ephraim.

RUBIDIUM.

Grundlegende Arbeiten:

(G. KIRCHHOFF u.) R. BUNSEN. *Pogg.* **113**, 337; *J. B.* **1861**, 173. — *Ann.* **122**, 347; *J. B.* **1862**, 118. — *Ann.* **125**, 367; *J. B.* **1863**, 185. — *Pogg.* **119**, 1; *J. B.* **1863**, 187.

L. GRANDEAU. *Compt. rend.* **53**, 1100; **54**, 450 u. 1057; ausführl. *Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 155; *J. B.* **1861**, 181; **1862**, 117; **1863**, 182.

O. D. ALLEN. *Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 367; *J. prakt. Chem.* **87**, 480 u. **88**, 82; *J. B.* **1862**, 118 u. 122.

J. PICCARD. *J. prakt. Chem.* **86**, 449; *J. B.* **1862**, 123.

TH. REISSIG. *Ann.* **127**, 33; *J. B.* **1863**, 186.

R. BUNSEN entdeckte bei seinen gemeinschaftlich mit G. KIRCHHOFF ausgeführten Untersuchungen über Analyse durch Spektralbeobachtungen 1860 das Cäsium (*Ber. Berl. Akad.* **1860**, 221; *J. B.* **1860**, 117), 1861 das Rubidium (*Ber. Berl. Akad.* **1861**, 273; *J. B.* **1861**, 173).

A. *Vorkommen.* Stets neben Kalium und Natrium, meist auch neben Lithium und Cäsium; in außerordentlich kleinen Mengen weit verbreitet. Folgende Gesteine und Mineralien enthalten Rubidium und Cäsium: Karnallit von Staßfurt, O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **86**, 377; *J. B.* **1862**, 767); Lepidolith von Rozena, 0.24 % Rb_2O, 0.00144 Cs_2O, BUNSEN; 0.536 % Rb_2O, Spuren Cs_2O, SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **50**, [2] 268; *J. B.* **1864**, 186), Lepidolith von Hebron in Maine 0.24 % Rb, 0.3 % Cs, ALLEN; Lep. von Elba, PISANI; Lepidolith von Prag ungefähr gleiche Mengen Rubidium und Cäsium. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **137**, 172). Leucit vom Vesuv, von Andernach, Borghetta und Frascati, 0.9 % Rb und Cs, L. SMITH (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, 335; *C.-B.* **1870**, 376); Lithiumglimmer von Zinnwald, 0.83 % Rb_2O mit wenig Cs, SCHRÖTTER; Eisenlithiumglimmer von Cap Ann, Massachusetts, bis 3.73 % Rb und 0.72 % Cs. MIERSCH (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, 353). Melaphyr (oder Gabbro) von Nordheim bei Kreuznach; auch die sogen. Melaphyre der Pfalz (richtiger als Gabbro oder Porphyrite zu bezeichen) enthalten Rb und Cs, H. LASPEYRES (*Ann.* **134**, 349; **138**, 126; *J. B.* **1865**, 168; **1866**, 150); Petalit von Utö, GRANDEAU; Triphyllin, neben relativ viel Cäsium, BUNSEN (*Chem. N.* **1861**, 163; *J. B.* **1861**, 1032); C. W. BLAKE jun. (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, 274; *J. B.* **1862**, 762). Ein Triphyllin nicht bezeichneter Herkunft enthielt nur Spuren Cäsium. GRANDEAU. In Eisenmineralien und Meteoriten. HARTLEY u. RAMAGE (*J. Chem. Soc.* 71, 533). In relativ großen Mengen im Alaun von Vulcano (auch Cäsium). COSSA (*Atti dei Linc.* S. III, Vol. 2). —

Rubidium, nicht aber Cäsium wurde nachgewiesen im Basalt von Annerod bei Gießen, TH. ENGELBACH (*Ann.* **135**, 126; *J. B.* **1865**, 169), im Glimmer (Margarodit- und Warwickglimmer), L. SMITH; im Orthoklas von Karlsbad, O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **86**, **448**; *J. B.* **1862**, 734). —

Solquellen und salzarme, nicht alkalische salinische Thermen enthalten häufig Rubidium und Cäsium, BUNSEN, so die Salzsole von Außee, SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **44**, 218; *J. B.* **1861**, 181), die Thermalquelle Ungemach und die Höllenquelle von [illegible] Baden; 1 l der ersteren enthält 1.3 mgr RbCl und eine Spur CsCl, BUNSEN; das Min[illegible] Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne); 1 l enthält 18.7 mgr RbCl und 32.5 mgr [illegible] das von Burtscheid, BUNSEN (*J. prakt. Chem.* 85, 113; *J. B.* **1862**, [illegible] Dürkheim; 1 l enthält 0.21 mgr. RbCl, 0.17 mgr CsCl, BUNSEN; v[illegible] REDTENBACHER (*Ber. Wien. Akad.* **44**, 153; *J. B.* **1861**, 18[illegible] Ems, FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **97**, 1; *J. B.* **1866**, 9[illegible] WARTHA (*J. prakt. Chem.* **99**, 90; *J. B.* **1866**, 991); die [illegible] (*Ber. Wien. Akad.* **53**, [2] 69; *J. B.* **1866**, 992); die [illegible]

brunnen zu Homburg vor der Höhe, FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **90**, 36; **92**, 38; *J. B.* **1863**, 1886; **1864**, 887); die Solen von Kissingen und die von Theodorshall bei Kreuznach, BUNSEN; das Mineralwasser von Liebenzell, FEHLING (*J. B.* **1867**, 1035); die Sole von Nauheim, hier auch neben Thallium, und die von Orb, BÖTTGER (*Ann.* **127**, 368; **128**, 240; *J. B.* **1863**, 185); die Quellen zu Mont Dore, GRANDEAU, zu Sail-lès-Châteaumorand (Loire), J. LEFORT (*J. Pharm.* [3] **44**, 276; *J. B.* **1863**, 897); die von Selters, FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **103**, 321 u. 425; *J. B.* **1867**, 1034); die Sprudelquelle zu Soden, BUNSEN; das Mineralwasser von Teinach, FEHLING; von Vichy, GRANDEAU; der Kochbrunnen von Wiesbaden, BUNSEN; die Thermen von Wildbad, FEHLING, die von Wildbad-Gastein, ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* **48**, [2] 271; *J. B.* **1863**, 891); die warme Quelle von Assmannshausen, FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 278). —

Nur Rubidium wurde nachgewiesen in den Quellen von Fachingen, FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **103**, 321 u. 425; *J. B.* **1867**, 1034); Hall in Oberösterreich, REDTENBACHER (*Ber. Wien. Akad.* **44**, 153; *J. B.* **1861**, 182); in der Sole von Halle, TIEFTRUNK (*Z. ges. Naturw.* **19**, 157; *J. B.* **1862**, 811); in der Ottilienquelle vom Inselbad bei Paderborn, CARIUS (*Ann.* **137**, 106; *J. B.* **1866**, 987); im Eisenwasser von Stolypin (Rußland), welches im Liter 0.458 mgr Rubidiumsulfat enthält. C. SCHMIDT (*Bull. Akad.* Petersburg) **9**, 315; **12**, 1; *J. B.* **1865**, 940; **1867**, 1042). —

Seetang und Seewasser enthalten Rubidium und Cäsium, SONSTADT (*Chem. N.* **22**, 25 u. **44**; *J. B.* **1870**, 337); die Borsäurefumarolen enthalten Rubidiumsulfat, A. W. HOFMANN (*Report. by the Juries* **1863**, 85; *Techn. J. B.* **1863**, 354); die Mutterlaugen der Salinen von Villefranche Rubidium, kein Cäsium. GRANDEAU.

Die Zuckerrübe nimmt aus dem Boden Rubidium auf, welches sich in dem aus Rübenmelasse dargestellten Aschensalz (*Salins*), in der Potasche und in den Salpetermutterlaugen anhäuft, in letzteren wenn der Salpeter aus Natriumnitrat mit Hilfe des Kaliumchlorids aus Rübenasche dargestellt wurde. GRANDEAU 100 T. Salins enthalten mehr als 0.18 T. Rubidiumchlorid. GRANDEAU, 0.13 bis 0.21 Rb, LEFEBVRE (*Compt. rend.* **55**, 430; *J. B.* **1862**, 117), 0.175 RbCl, PFEIFFER (*Arch. Pharm.* [2] **150**, 97; *C.-B.* **1872**, 516 u. 520). In die Rüben Nordfrankreichs gelangt dasselbe wahrscheinlich durch Düngung mit Rb-haltigem Chilisalpeter. DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **98**, 1545). Tabake von Algier, Havana, Kentucky, Nordfrankreich, Macedonien, Ungarn und Virginien enthalten Rubidium (und bis auf den virginischen Tabak auch Lithium). Rubidium findet sich in verschiedenen Kaffees und Tees, in der Coca, nicht im Zuckerrohr, Kakao und Colza. GRANDEAU. Es findet sich in der Asche des Eichenholzes, C. THANN (*Ann. Suppl.* **2**, 84; *J. B.* **1862**, 118); des auf Basalt gewachsenen Buchenholzes, TH. ENGELBACH (*Ann.* **135**, 126; *J. B.* **1865**, 169); des auf Melaphyr gewachsenen Rebholzes, welches 0.03 % RbCl enthält. LASPEYRES. Im rohen Weinstein und dessen Mutterlauge, GRANDEAU, in deutscher, illyrischer, russischer und ungarischer Potasche. O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **86**, 254; *J. B.* **1862**, 120). Auf Lepidolith gewachsene Pflanzen enthielten kein Rubidium. BUNSEN. Bei Abwesenheit von Kaliumsalzen vermögen Klee und Hafer in rubidiumhaltigen Lösungen nicht zu vegetieren. LUCANUS (*Landwirtschaftl. Versuchsst.* **7**, 363; **8**, 128). Ueber das Vork. von Cäsium in Pflanzen s. bei Caesium. Im Sonnenspektrum wurde Rubidium und Cäsium nachgewiesen. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *Compt. rend.* **86**, 317). Desgl. im normalen Menschenharn. SCHIAPARELLI u. PERONI (*Gazz. chim.* **10**, 390).

B. *Darstellung von Rubidium- (und Cäsium-) Verbindungen.* Die beste Quelle für diese Verbindungen bildet der Karnallit der Staßfurter Salzlager. In größerem Maße zugängliche Materialien sind ferner der von Erdalkalien und LiCl möglichst befreite Salzrückstand, welcher bei der Verarbeitung von Lepidolith auf Lithiumverbindungen übrig bleibt, und NaCl,KCl,RbCl mit wenig CsCl und Spuren LiCl enthält; ferner die Solmutterlaugen von Dürkheim oder Nauheim, die Salpetermutterlaugen, falls bei der Darstellung des Salpeters die Aschensalze der Rübe oder Staßfurter KCl aus Karnallit angewandt wurde, endlich Potasche. BUNSEN erhielt von O. STRUVE in Dresden Lepidolithrückstände mit gegen 20 % RbCl, HEINTZ u. ERDMANN erhielten viel rubidiumärmere. Beim Zerfließen dieser Rückstände bildet sich eine rubidiumreichere Mutterlauge. PICCARD.

I. *Aus dem sog. künstlichen Karnallit.* Man löst denselben in soviel h. [illegible] daß nach dem Auskristallisieren des KCl eine Mutterlauge entsteht, [illegible] g Magnesiumchlorid in 1 l enthält. Diese Mutterlauge wird [illegible] ‑edampft, vom auskristallisierten NaCl abgegossen, und [illegible] ‑llt; die erhaltenen Kristalle (1) werden beiseite [illegible] wird bis auf 36° Bé eingedampft, vom ausge-

schiedenen NaCl abgegossen und abgekühlt. Die entstehenden Kristalle (2) werden wieder zurückbehalten, die Endlauge verworfen. Nun wird die Kristallisation (1) aus h. W. umkristallisiert, wobei alles Rubidium und Cäsium in der Mutterlauge bleibt. In derselben wird dann wieder die Kristallisation (2) derart aufgelöst, daß beim Auskristallisieren eine Mutterlauge vom Gehalt 150 g Magnesiumchlorid in 1 l entsteht (siehe Anfang). In dieser Weise wird das ganze Verfahren so lange wiederholt, bis sechsmal Endlauge erhalten worden ist. Aus dem so mit Rubidium und Cäsium und Ammonium angereicherten Material wird die Spur noch vorhandener H_2SO_4 in der Siedhitze mit $BaCl_2$ ausgefällt, alsdann wird das Mg mittels Na_2CO_3 entfernt, und so lange gekocht, bis alles NH_3 verschwunden ist. Darauf wird mit HCl neutralisiert und eingedampft. Die späteren Waschwässer des sich zuerst ausscheidenden KCl und NaCl dürfen nicht verworfen werden, da sie rubidiumhaltig sind. — Man erhält so ein Produkt, das bis zu 78 % RbCl enthält.

Die Gewinnung in größtem Maßstabe gestaltet sich billiger, wenn man künstlichen Karnallit so lange in h. W. einträgt, bis die heiße Lauge, nachdem sich das sich ausscheidende KCl und NaCl abgesetzt hat, 33° Bé zeigt; man verfährt dann wie oben. Sobald das erhaltene Salz ev. 9—10 % RbCl enthält, wird das Rubidium mit Zinntetrachlorid aus der Lsg. ausgefällt, der ausgefallene Nd. von Rb_2SnCl_6 durch schwaches Glühen mit Na_2CO_3 zersetzt und das RbCl mit W. ausgelaugt. Das Rubidium wird schließlich mit Natriumhydrotartrat ausgefällt und aus der Mutterlauge wird das Cäsium wiederum mittels Zinntetrachlorid gewonnen (s. bei Cäsium). Der Gehalt von Cs beträgt nur etwa 2 % des Rubidiums. — Noch bequemer gestaltet sich die Trennung nach der Alaunmethode von Redtenbacher-Stolba. Die Ueberführung der Chloride in Alaune wird in der Weise vorgenommen, daß 1 kg des Salzes in 2.5 l heißem Wasser gelöst, filtriert, mit einer Lsg. von 800 g käufl. Aluminiumsulfat in 800 ccm W. versetzt und auf 20° abgekühlt wird. Feit u. Kubierschky (*Chem. Ztg.* **1892**, 335).

II. *Aus Lepidolith.* — Stolba (*Dingl.* **197**, 336; *J. B.* **1870**, 307) zersetzt Lepidolith behufs Darstellung von H_2SiFl_6 mit Flußspat und H_2SO_4 und gewinnt aus dem Rückstande Cäsium, Rubidium und Lithium. Hierzu wird derselbe mit 5—6 Vol. W. gekocht, mit 5 % vom Lepidolith an Potasche versetzt und heiß filtriert, worauf die Lsg. kaliumhaltigen Cäsium- und Rubidiumalaun absetzt, den man aus 8 T. W. umkristallisiert. — Nach Lecocq de Boisbaudran (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 551) wird der gepulverte Lepidolith mit KFl und H_2SO_4 gemengt, zuletzt etwas erwärmt, dann ausgelaugt, und die Lsg. mit Cl oder Br oxydiert. Die Sesquioxyde werden alsdann mit überschüssiger Kreide, der Rest der Schwermetalle und des Kalkes mit etwas Na_2S und Na_2CO_3 niedergeschlagen. Die so erhaltene Lsg. enthält nur die Alkalimetalle, die nach einer der unten beschriebenen Methoden zu trennen sind. Vgl. ferner die Methode von Peterson unter Lithium. — Die Mischung gleicher Teile Lepidolith und Flußspat mit Schwefelsäure wird auf dem Sandbade getrocknet und mit Wasser ausgekocht, wobei K, Rb und Cs als Alaune in Lösung gehen. Robinson u. Hutchins (*Americ. Chem. J.* **6**, 74; *Chem. N.* **49**, 253).

III. *Aus dem Lepidolithrückstande.*— (Vgl. S. 189.) Man löst 1 kg in 2.5 kg W., fällt mit einer k. Lsg. von 30 g Platin in Königswasser, wodurch nur ein Teil von sämtlichen vorhandenen Rb, Cs, und K ausgeschieden wird, läßt den Nd. sich absetzen und reinigt ihn durch 25 maliges Auskochen mit im ganzen 1.5 kg W. oder kocht ihn so oft mit W. aus, bis die anfangs gelbroten Abkochungen nur noch eine hellgelbe, bei wiederholtem Auskochen nicht mehr abnehmende Farbe zeigen. Das zum Auskochen benutzte W. wird jedesmal kochend in die erste vom Nd. dekantierte Salzlösung gegossen und bewirkt in ihr die B. eines zweiten Nd. von Platindoppelsalzen. Man

trennt Flüssigkeit und Nd., engt erstere auf ihr Anfangsvolum ein und vermischt sie mit einer Platinlösung, welche durch Reduktion der zuerst gefällten und ausgekochten Platindoppelsalze und Auflösen des abgeschiedenen Pt in Königswasser erhalten wurde. Nd. und Flüssigkeit werden hierauf wie anfangs behandelt und dieses Verfahren 7—8 mal oder so lange wiederholt, bis die neu entstandenen Platinniederschläge sich bei mehrmaligem Kochen mit W. völlig auflösen. Sämtliche ausgekochte Platinniederschläge werden vereinigt, noch einigemal zusammen mit kochendem W. behandelt, getrocknet und im Wasserstoffstrome bei einer die Glühhitze nicht erreichenden, unter dem Schmelzpunkte des RbCl liegenden Temp. reduziert, wodurch ein Gemenge von Pt und unreinem RbCl erhalten wird. Man entzieht diesem die Chlormetalle mit W., verdampft und mischt zu 36 g des Rückstandes, die in 1 l kochendem W. gelöst sind, das aus 30 g Pt bereitete, ebenfalls in 1 l kochendem W. gelöste Platinchlorid. Der beim Abkühlen auf 40° entstehende schwere gelbe Nd. von Rubidiumplatinchlorid wird mit W. von 40—50° gewaschen und im Wasserstoffstrome reduziert, worauf man das gebildete RbCl so oft in gleicher Weise mit Platinchlorid behandelt, bis es sich im Spektroskop frei von K zeigt. So gewonnen enthält es noch CsCl. Die bei diesen Operationen erhaltenen Abfälle liefern bei gleicher Behandlung noch RbCl. Bunsen. Piccard fügt das Platinchlorid zu einer konz. k. wss. Salzlösung, wodurch ein feinverteiltes Doppelsalz gefällt wird, welches sich besser als das bei Siedehitze gefällte durch Auskochen reinigen läßt. Er setzt das Auskochen jedesmal 10—12 Minuten fort, und wendet dabei anfangs 3—4 Vol. W., später, wenn die Abkochungen nur noch hellgelb sind, weniger an. Lefebvre (*Compt. rend.* **55**, 430; *J. B.* **1862**, 117) wendet heiß gesättigtes Kaliumplatinchlorid zum Fällen an, Schrötter (*J. prakt. Chem.* **93**, 275; *J. B.* **1864**, 186) dasselbe Salz in kalt gesättigter Lsg. oder er fügt eine solche Lsg. zu der vorher erhitzten Salzlösung und dampft bis zum Auskristallisieren ein.

Erhitzt man nach Zusatz des Platinchlorids die Flüssigkeit mit dem Nd. mehrere Stunden zum Sieden, so geht das anfangs mitgefällte Kaliumplatinchlorid, falls genügend Rubidium in Lsg. ist, fast ganz in Rubidiumplatinchlorid über, so daß bei einer genügenden Menge von Platin nur eine Spur Rubidium in Lsg. bleibt, bei nicht ganz zur Fällung ausreichender Platinmenge der Nd. fast kaliumfrei ist. Heintz. Daher fällt Heintz (*J. prakt. Chem.* **87**, 310; *J. B.* **1862**, 121) die verd. Lsg. der Alkalisalze kochend heiß mit Platinchlorid, erhitzt 4 bis 6 Stunden im Dampfbade, wobei anfangs durch genügend W. alle Alkalichloride in Lsg. erhalten werden und zuletzt fast zur Trocknis eingedampft wird. Der Rückstand wird mit k. W. übergossen, das unlösliche Platindoppelsalz gewaschen und zweimal mit W. ausgekocht. Färbt sich das W. hierbei nur blaßgelb, so ist die Mutterlauge in gleicher Weise zu behandeln, färbt es sich dagegen durch Aufnahme von Kaliumplatinchlorid orangerot, so ist in den Mutterlaugen kaum noch Rubidium enthalten. Das aus dem Platindoppelsalze durch Reduktion gewonnene Rubidiumchlorid ist nach Bunsen's Weise weiter zu reinigen.

IV. *Aus Mutterlaugen von Solen.* — Aehnlich verfährt Heintz (*Ann.* **134**, 129; *J. B.* **1865**, 169) später bei Anwendung von Nauheimer, nach Bunsen's Methode (s. S. [illegible]) angereicherter Mutterlauge. Verdünnt man 6—6.5 kg dieser Mutterlauge mit 12—[illegible] vermischt die kochende Flüssigkeit mit einer 2%igen Lsg. von 30 g Platin in K[illegible] wobei erst nach einigen Augenblicken die Fällung erfolgt und fällt [illegible] der Niederschlag alles Cäsium und Rubidium. Wenn man ihn [illegible] Chlormetalle auf 3—4.5 l verdünnt, zum Sieden erhitzt, hierzu [illegible] 25 g Platin hinzufügt, einige Zeit kocht, filtriert und erkalten läßt, [illegible] Siedhitze entstandene und ein drittes beim Erkalten gebildetes Platin[illegible] das erste viel Cs, weniger Rb und Spuren von K, das zweite weniger [illegible] das dritte viel K neben kleinen Mengen der beiden anderen Metalle e[illegible]

salze lassen sich, nachdem sie kochend heiß gewaschen sind, durch zwei- bis dreimalige Reduktion und Fällung kaliumfrei erhalten. HEINTZ.

Um die in der Dürkheimer Sole enthaltenen kleinen Mengen der Chloride des Rb und Cs zu gewinnen und annähernd ihrer Menge nach zu bestimmen, schlug BUNSEN folgenden Weg ein: 240 kg Mutterlauge, aus 44200 kg Solwasser erhalten, wurden im Sulfatofen mit H_2SO_4 eingedampft. Man kochte den Rückstand mit W. und etwas Kalk, entfernte den Kalk der Lsg. durch Kleesalz, die Hauptmenge der H_2SO_4 mit Baryumnitrat, den Rest mit Barytwasser, wobei auch das Mg mitgefällt wurde, neutralisierte mit HNO_3 und dampfte ein. a) Die so erhaltene Salzmasse gibt, mit starkem A. ausgezogen, eine alkoh. Lsg. und einen Rückstand 1, welcher neben KCl und NaCl noch RbCl und CsCl enthält. — b) Die alkoh. Lsg. wird durch eine konz. Lsg. von Ammoniumkarbonat von einem Teil des Lithiums befreit, hierauf eingedampft und geglüht. Der Rückstand wird wieder mit A. ausgezogen, wobei eine zweite alkoh. Lsg., sowie kein Rückstand 2 erhalten wird. — a) Man löst den Rückstand 1, dessen Gewicht 6.5 kg beträgt, in W. und fällt die kochende Lsg. mit 0.8—1.0 % vom Gewicht des Rückstandes an Platinchlorid. Der Nd. wird durch Abgießen der Mutterlauge, 15 bis 20 maliges Auskochen mit W. und stetes Zurückgießen der anfangs dunkler, später nur noch schwach gefärbten Lösungen vom Kaliumplatinchlorid befreit, wobei sich in der Mutterlauge ein zweiter Nd. bildet, den man wie den ersten behandelt. Indem man die Operationen wiederholt, bis die in der Mutterlauge entstehenden Niederschläge sich in koch. W. völlig löslich zeigen, wird eine Anzahl von Niederschlägen erhalten, welche bei der Reduktion im Wasserstoffstrome ein Gemenge der Chloride von Rb und Cs liefern. — b) Aus der wss. Lsg. des Rückstandes 2 fällt Platinchlorid gelbe Doppelsalze, welche nach 10 bis 12 maligem Auskochen mit W. nur noch Cs und Rb enthalten. — c) Die zweite alkoh. Lsg. liefert nach dem Abdampfen, Wiederauflösen in W. und Fällen mit Platinchlorid, Doppelsalze, welche durch Auskochen mit W. ihre Zusammensetzung nicht ändern, also kein Kaliumplatinchlorid enthalten. So wurde im ganzen aus obiger Menge Mutterlauge ein Gemenge von 9.24 g RbCl und 7.27 CsCl erhalten. BUNSEN. — Enthalten die Materialien, wie z. B. das Nauheimer Mutterlaugensalz außer Rb und Cs, auch Thallium, so kocht man sie einige Mal mit A. von 80 % aus, wobei das Thalliumchlorid im unl. Rückstande verbleibt. BÖTTGER (*Ann.* **128**, 243), oder man zerreibt das Salz mit seinem Gewicht k. W. und verdampft das Filtrat auf $^2/_3$, worauf die anschießende Salzmasse alles Thallium, die Mutterlauge alles Cs und Rb enthält. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* **91**, 126; *J. B.* **1864**, 188). Enthalten die Platindoppelsalze Thallium, so hinterbleibt dieses beim Auflösen der durch Reduktion gebildeten Chlormetalle beim Platin. SCHRÖTTER.

V. *Aus den Mutterlaugen der Salpeterfabrikation* (S. oben). — Man verascht diese Mutterlauge unter Zusatz von Sägespänen, zieht den kohligen Rückstand mit W. aus, engt die Lsg. auf $^1/_{10}$ ein und läßt auskristallisieren. Die jetzt bleibende Mutterlauge wird zur Entfernung von Thiosulfaten und Sulfiden der Alkalimetalle mit überschüssiger HCl versetzt, vom S abfiltriert und kochend mit HNO_3 behandelt, solange noch Br oder J frei werden. Nachdem sie hierauf bis zu 5° B. verdünnt und zum Sieden erhitzt ist, fällt man mit koch. gesättigtem Kaliumplatinchlorid und entzieht dem meist aus Rubidiumplatinchlorid bestehenden Nd. mit niedergerissenes Kaliumsalz durch kochendes W. LEFEBVRE (*Compt. rend.* **55**, 430; *J. prakt. Chem.* **88**, 84; *J. B.* **1862**, 117). Aehnlich verfährt PFEIFFER (*Arch. Pharm.* **150**, 97). Hierbei zerlegt STOLBA (*J. prakt. Chem.* **99**, 49; *J. B.* **1866**, 151) die Platindoppelsalze durch Eintragen in kochende H_2SiFl_6 von 6 %, wobei zuerst das Kalium-, dann das Rubidiumsalz in Silicofluorid übergeht, zersetzt dieses mit H_2SO_4 und und vermischt mit heiß gesättigter Kalialaunlösung, worauf beim Erkalten der (nach REDTENBACHER) schwerer lösl. Rubidiumalaun zuerst und vorzugsweise auskristallisiert. Im Winter, nicht aber in wärmerer Jahreszeit, läßt sich auch aus der ursprünglichen Salpetermutterlauge Alaun erhalten, wenn sie mit H_2SO_4 angesäuert und wie oben beschrieben mit Kalialaun vermischt wird.

C. *Trennung des Rubidiums (und Cäsiums) von aus Naturprodukten gewonnenen Salzgemischen im allgemeinen.* — Eine konz. Lösung der Chloride wird mit dem gleichen Vol. konz. HCl versetzt, NaCl und KCl abfiltriert, und die etwas verd. Lsg. allmählich mit einer stark salzsauren Lsg. von $PbCl_2$ versetzt, während bis zum Erkalten Cl eingeleitet wird. Bringt ein weiterer Zusatz von $PbCl_2$ keinen gelben Nd. mehr hervor, so wird letzterer abfiltriert, mit Cl und $PbCl_2$-haltiger HCl ausgewaschen, dann durch mehrfaches Behandeln mit kleinen Portionen sd. W. gänzlich zersetzt, worauf das ganze Verfahren nochmals wiederholt wird. Nach dem Eindampfen und Wiederaufnehmen mit h. W. wird das Pb durch $(NH_4)_2S$ ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat enthält dann nur Cs-, Rb- und NH_4-Salze. WELLS (*Z. anorg. Chem.* **4**, 344).

D. *Trennung von Rubidium, Cäsium (und Kalium).* — 1. Die Silicomolybdate des Rubidiums und Cäsiums sind unlöslich, die der anderen Alkalimetalle löslich. PARMENTIER (*Compt. rend.* **94**, 213). — 2. Man entzieht den feingepulverten Karbonaten das Cs_2CO_3 durch 20 bis 30 maliges Auskochen mit absol. A. Hierbei scheint sich leicht ein in absol. A. etwas lösliches Cäsium-Rubidiumdoppelsalz zu bilden. BUNSEN. Beim Vermischen der konz. wss. Lsg. mit abs. A. fällt das Rb_2CO_3 als Oel aus. PICCARD. — 3. Man verwandelt die Sulfate durch $Ba(OH)_2$ in Hydroxyde, führt $^1/_5$ derselben durch Eindampfen mit Ammoniumkarbonat in Karbonate über und extrahiert das Gemenge von Karbonaten und Hydroxyden mit abs. A., welcher cäsiumhaltiges Rb_2CO_3 zurückläßt, CsOH aufnimmt. Diese Trennung ist zur Darst. von reinem CsOH 5 bis 6 mal unter Anwendung von möglichst wenig A. zu wiederholen. BUNSEN. — 4. Man vermischt die Lsg. der Karbonate mit noch einmal soviel Weinsäure, als zur Neutralisation erforderlich ist, engt die Lsg. bei 100° ein, bis sie fast gesättigt ist und läßt erkalten, wobei Rubidiumhydrotartrat auskristallisiert. Es wird durch dreimaliges Umkristallisieren cäsiumfrei erhalten. Die Mutterlauge der ersten Kristallisation wird zur Hälfte eingeengt, von den sich abscheidenden Kristallen, welche Rb und Cs enthalten getrennt, noch dreimal in gleicher Weise eingeengt und zur Kristallisation gebracht, worauf beim Abdampfen Cäsiumhydrotartrat erhalten wird. ALLEN. — Da die sauren Tartrate beider Metalle luftbeständig sind, das neutrale Cäsiumtartrat dagegen sehr zerfließlich, so bestimmt BUNSEN in dem Gemisch beider den Rubidiumgehalt, verwandelt die Chloride in Karbonate, fügt etwas mehr Weinsäure zu, als nötig ist, das Cäsium in neutrales, das Rubidium in saures Salz zu verwandeln, dampft ab und läßt auf einem Filter in gesättigt feuchter Luft stehen, wobei das Cäsiumsalz abtropft, das Rubidiumsalz zurückbleibt. — Statt dessen löst LECOCQ DE BOISBAUDRAN (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 551) das Gemenge beider Tartrate in der genau nötigen Menge kochenden Wassers und schüttelt während des Erkaltens, wodurch cäsiumfreies Rubidiumsalz niederfällt. — Um die bei BUNSEN's Methode erforderliche Bestimmung des Rubidiumgehalts zu umgehen, neutralisiert HEINTZ die gemischten Hydroxyde mit Weinsäure, setzt noch ebensoviel Weinsäure hinzu, läßt das Rubidiumhydrotartrat auskristallisieren, bringt die Mutterlauge zur Trocknis, verkohlt $^5/_{12}$ des trockenen Rückstandes, fügt das durch Auslaugen der Kohle gewonnene Alkalikarbonat zum Rest, bringt zur Trocknis und verfährt im übrigen wie BUNSEN. — 5. Da 100 T. Wasser von 17° 0.619 T. Cäsiumalaun, 2.27 T. Rubidium- und 13.5 T. Kaliumalaun lösen, so lassen sich die drei Metalle nach Verwandlung in Alaune trennen. REDTENBACHER (*J. prakt. Chem.* **94**, 442; *J. B.* **1865**, 704). Siehe oben STOLBA. Man stellt zu diesem Zwecke eine h. wss. Lsg. der Alaune her, die in siedendem Zustande 20° Be. zeigt, und läßt sie auf 45° abkühlen. Hierbei bleibt nur Kaliumalaun gelöst, während Rubidium- und Cäsiumalaun auskristallisieren. Man wiederholt das Verfahren so lange, bis das auskristallisierte Prod. vollständig frei von K ist. Zur Trennung des Rubidiums vom Cäsium verfährt man in gleicher Weise weiter; es bleibt fast reiner Rubidiumalaun in Lsg. Der Cäsiumalaun läßt sich durch fortgesetztes Umkristallisieren aus oben beschriebener Lsg. bei 45° vollständig kaliumfrei erhalten. SETTERBERG (*Ann.* **211**, 100). — Aehnlich verfährt STOLBA (*Ber. Böhm. Ges. d. Wiss.* **1878**). Er verdünnt die heißgesättigte Lsg. der Alaune mit dem gleichen Vol. k. W. und läßt bis 45° auskristallisieren. Zur schließlichen Trennung des Rb von Cs kristallisiert er bei 60° um. — WARTHA (*J. prakt. Chem.* **99**, 90; *J. B.* **1866**, 191) verwandelt die (aus Emser Wasser erhaltenen) Platindoppelsalze in Hydroxyde, vermischt mit einer h. konz. Lsg. von Ammoniumalaun und erhält beim Erkalten ein Gemenge von Rubidium- und Cäsiumalaun, welches durch Umkristallisieren kaliumfrei erhalten wird. — 6. Man vermischt die Lsg., welche außer den Chloriden des Cs und Rb auch diejenigen des Li, K und Na enthalten kann, mit starker HCl und $SnCl_4$, wobei das Cs als fast reines Cäsiumzinnchlorid — $2CsCl, SnCl_4$ — gefällt wird. SHARPLES (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **47**, 178; *Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 407). — Diese Trennung gelingt auch mit

den Alaunen. Man löst sie in h. konz. HCl, fällt mit salzsaurem $SnCl_4$, zersetzt den Nd. durch mäßiges Erhitzen mit NH_4Cl, wobei CsCl zurückbleibt, dampft andrerseits die Mutterlauge ein, fällt das Rubidium als Rubidiumsilicofluorid und zersetzt dieses durch Erhitzen mit NH_4Cl oder H_2SO_4. STOLBA (*Dingl.* **197**, 336; **198**, 225; *J. B.* **1870**, 307). — 7. Zur Abscheidung von K bedient man sich bei kleineren Mengen der Verbindung $RbJCl_4$ (vgl. diese), welche leicht vollkommen kaliumfrei kristallisiert, oder man kristallisiert RbJ aus W. um, wobei KJ in Lsg. bleibt. Bei größeren Mengen stellt man vorteilhaft Rubidiumeisenalaun dar, der nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren absolut kaliumfrei ist. ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, 6). — 8. Zur Entfernung der letzten Spuren von K und Cs löst man 30 g RbCl in 250 ccm ganz konz. HCl, und versetzt mit einer Lsg. von $2^1/_2$ g $SbCl_3$. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, das Filtrat fast zur Trocknis gedampft, das Sb mit H_2S ausgefällt und wieder mit konz. HCl aufgenommen. Man fügt dann eine Lsg. von $SnCl_4$ in kleinem Ueberschuß hinzu, läßt den aus reinem Rb_2SnCl_6 bestehenden Nd. sich absetzen, dekantiert mehrfach mit konz. HCl und saugt ab. Schließlich löst man in W. und fällt das Sn mit H_2S. MUTHMANN (*Ber.* **26**, 1019).

E. *Darstellung des Metalls.* — 1. Man destilliert verkohltes Rubidiumhydrotartrat aus einer eisernen Flasche, wie es bei Darst. von Kalium nach S. 4 geschieht. 75 g Rubidiumsalz gaben 5 g Metall. BUNSEN. — 2. Man verkohlt in einem eisernen Tiegel Rubidiumbitartrat unter Beimischung von $^1/_{10}$ seines Gewichts $CaCO_3$ und soviel Zucker, daß die entstehende Kohlenmenge zur nachherigen Reduktion gerade ausreicht. Die Reduktion wird durch Erhitzen in einem besonders konstruierten Apparat vorgenommen (vgl. Original). SETTERBERG (*Ann.* **211**, 100). — 3. Leitet man durch geschmolzenes RbCl einen elektr. Strom, der von einer Graphitstange als positivem, zu einem Eisendraht als negativem Pol führt, so steigt das abgeschiedene Rubidium auf und verbrennt mit rötlichem Lichte. Unter einer mit H gefüllten Glocke hört die Verbrennung auf, doch löst sich das Rb im RbCl zu blauem Subchlorid, welches mit W. H entwickelt. BUNSEN. — 4. Man erhitzt 30 g einer Mischung von 1 Mol. Rb_2CO_3 und 3 Mol. Mg in einem vorher im Wasserstoffstrom reduzierten Eisenrohr unter Durchleiten von H allmählich auf helle Rotglut und fängt das in sehr guter Ausbeute herausdestillierende Metall unter Paraffin auf. GRAEFE u. ECKARDT (*Z. anorg. Chem.* **22**, 158). Zuerst angegeben von WINKLER (*Ber.* **23**, 51). — 5. Man erhitzt in gleicher Weise eine Mischung von 20 g frischgeschmolzenem RbOH und 10 g Magnesiumfeilspänen. ERDMANN u. KÖTHNER (*Ann.* **294**, 56). — 6. Man erhitzt 2 Mol. RbOH mit 1 At. Al in einem Eisenrohr. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, 363). Besser erhitzt man RbOH mit $1^1/_2$ Aeq. Al-folie im PERROT'schen Gasofen in einem Nickelzylinder. BEKETOFF (*Bull. Akad. Petersburg* **13**, 25; *Wiedem. Ann. Beibl.* **15**, 269). — 7. Man erhitzt Rubidiumhydrid im Vakuum auf über 300°. MOISSAN *Compt. rend.* **136**, 587). — 8. Bildet sich auch beim Erhitzen vom Acetylenrubidium mit Calcium im Vakuum MOISSAN (Vgl. S. 211), oder durch Zersetzung von Ammoniakrubidium MOISSAN (Vgl. S. 199). Vgl. auch S. 198 unter B. —

F. *Eigenschaften.* — Glänzendes silberweißes Metall, mit einem Stich ins Gelbliche. BUNSEN. Durch Zersetzung von Ammoniakrubidium erhält man es als mattweißes Metall von der Farbe des Silbers in kleinen, stark glänzenden Prismen. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 1178). Spez. Gew. etwa 1.52. BUNSEN. 1.5220 bei 15°. ERDMANN u. KÖTHNER (*Ann.* **294**, 62).

Bei —10° noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38°5 und verwandelt sich unter Glühhitze in blauen Dampf, der einen Stich ins Grünlich[e] BUNSEN. Volumzunahme von einem g Rb beim Schmelzen = Refraktionsäquivalent für den Strahl $\lambda_\infty = 11.60$. ECKARDT (*Wi*

[4] 1, 790). Das Atomvol. ist gleich dem des Ammoniums. Traube (*Ber.* 25, 2524). — Das Rubidiumamalgam verhält sich dem Kaliumamalgam gegenüber stark elektropositiv. Bunsen.

Das Rubidium ist *einwertig*.

Atomgewichtsbestimmungen resp. Berechnungen:

bez. auf O = 16	Beobachtet bzw. berechnet von	
85.36	Bunsen (Cl = 35.46; Ag = 107.94)	Durch Analyse von RbCl.
85.41	Piccard (*J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 449)	
85.525	Godeffroy (*Ann.* **182**, (1876) 165)	
85.490	Archibald (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 90)	
85.483	Archibald (*Proc. Chem. Soc.* **20**, (1904) 90)	aus RbBr.
85.4	Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 182)	aus Rb_2SO_4
85.2	Meyer u. Seubert (*Atomgewicht der Elemente*, Leipzig 1883)	berechnet.
85.4	Van der Plaats (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, 499)	
85.4	Internat. At.-Gew. Komm. (*Ber.* **1905**, Tafel)	

G. *Rubidiumsalze.* — RbOH neutralisiert die Säuren vollständig zu farblosen Salzen, welche mit denen des Kaliums isomorph sind. Sie sind leichter flüchtig, als die entsprechenden Kaliumsalze. Die Flüchtigkeit des RbCl ist = 2.183; 1 cg bedarf unter den S. 8 angegebenen Umständen im Schmelzraum der Gaslampe 38.6 Sekunden zum Verdampfen. — Dabei färben sie die Flamme violett, etwas mehr ins Rötliche ziehend als die Kaliumsalze. Das Rubidiumspektrum wurde gemessen von de Gramont (*Compt. rend.* **126**, 1513), Lecocq de Boisbaudran (Spectres lumineux, S. 46), Kaiser u. Runge (*Berl. Akad. Ber.* 1890, 1891, 1892, 1893), H. Lehmann (*Wiedem. Ann.* **45**, (1891) 633), B. W. Snow (*Wied. Ann.* **47**, (1892) 208), Ramage (*Proc. Roy. Soc.* **70**, 303), der die folgenden Linien konstatierte:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Intens.
7799	—	sehr stark
6306.8	15851.3	1
6299.19	870.5	9
06.74	16106.8	8
6160.04	228.9	5
6071.04	466.8	4
5724.62	17463.2	8
5654.16	680.9	3
48.19	699.6	7
5579.3	918.1	2
5432.05	18403.9	6
5391.3	543.0	1
63.15	640.3	5
22.83	781.5	1
5260.51	19004.0	4
34.6	098	1
5195.76	240.7	3
65.35	354.1	2
51.20	407.2	2
5132	19480	< 1
5089.5	642.5	1
76.3	693.6	1
37 (?)	847	1
23	902	1
17	926	< 1
4983	20062	< 1
67	127	< 1
4215.68	23714.4	9
02.04	791.4	10
3591.86	27832.8	3
87.27	868.4	4
3350.98	29833.5	1
48.84	852.6	2
3229.26	30958.0	1
28.18	968.4	1

Konen u. Hagenbach (*Physikal. Z.* **4**, 802) beobachteten noch schwache Linien bei 4963, 4953, 4926, 4892.

Geschwindigkeit des Rb-Jons bei 25°: 73.5 Bredig (*Z. physik. Chem.* **13**, 191), 75.6 (aus Perchlorat), 76.5 (aus Chlorid). Baur (*Z. physik. Chem.* **18**, 184). 74.3 Boltwood (*Z.*

Die Rubidiums[illegible] nsfähigkeit diejenigen des K, be[illegible] lurch ihren Glanz aus. Die [illegible] off-verbindungen, lei[illegible]

gegen schwerer. GODEFFROY, MARIGNAC. Sie sind mehr als andere Metallsalze zur Bildung übersaurer Salze befähigt. ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, 13). Es existieren engere kristallographische Beziehungen zwischen Rubidium und Cäsium als zwischen Rubidium und Kalium. SACHS (*Z. Krist.* **38**, 496).

Die Rubidiumsalze sind in W. meistens l. Aus ihrer Lsg. fällen: $HClO_4$ einen kristallinisch körnigen Nd.; H_2SiFl_6 ein opalisierendes durchscheinendes Pulver; stark angesäuerte Phosphormolybdänsäure einen gelben Nd.; Silicowolframsäure einen weißen Nd.; Platinchlorwasserstoffsäure hellgelbes pulvriges Rubidiumplatinchlorid; Weinsäure kristallinisches Rubidiumhydrotartrat. Das Rubidiumplatinchlorid ist schwieriger, das Rubidiumhydrotartrat leichter l. in W., als die entsprechenden Kaliumsalze. 100 T. W. lösen bei 0° 0.74 Kalium-, 0.184 Rubidiumplatinchlorid, bei 40° 1.76 und 0.166, bei 100° 5.18 und 0.634 T., also ist die Löslichkeitsdifferenz bei 40 bis 50° am größten. BUNSEN. 100 T. W. lösen bei 25° 0.735, bei 100° 6.9 T. Kaliumhydrotartrat und nach ALLEN bei 25° 1.18, bei Siedhitze, 11.76 T. Rubidiumsalz. Zinnchlorid fällt ein in HCl schwer l. Doppelsalz, Antimontrichlorid fällt die mit HCl versetzten Rubidiumsalze nicht. GODEFFROY (*Ber.* **7**, 375). — Die Rubidiumhalogenide sind sehr befähigt, mit Schwermetallhalogeniden Doppelsalze zu bilden. — Das Sulfat gibt mit Aluminiumsulfat einen Alaun, welcher sich schwieriger als Kaliumalaun in W. löst (vgl. S. 193). Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure fällen Rubidiumsalze wie Kaliumsalze. — Rb_2SO_4 gibt mit $MgSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ usw. schön kristallisierende Doppelsalze, dem Typus des Schönits angehörend. BUNSEN. — Natriumkobaltinitrit (bereitet aus einer Lsg. von 30 g Kobaltonitrat in 60 ccm W., 100 ccm wss., 50 % $NaNO_2$-Lsg. und 10 ccm Eisessig), gibt mit Rb-Salzen einen gelben Nd. Empfindlichkeitsgrenze 1:10000. ERDMANN (*Anorg. Chemie* **1900**, 613) (vgl. bei Kalium S. 10). — Wismutthiosulfat, (eine Lsg. von bas. Wismutnitrat in möglichst wenig HCl wird mit W. bis zum Auftreten eines starken Nd. versetzt, welcher durch eine gerade hinreichende Menge $Na_2S_2O_3$ wieder in Lsg. gebracht wird. Darauf wird mit A. bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung versetzt und diese durch Zusatz von H_2O gerade wieder gelöst) ist ein scharfes Reag. auf Rb-Salze: Die zu prüfende Lsg. bringt man auf ein Objektglas und gibt etwas von dem Reagenz hinzu: es entstehen gelbgrüne Nadeln. (Wie bei K und Cs) (vgl. S. 10). HUYSSE (*Chem. Ztg.* **1900**, *Rep.* 39, *Pharm. Centralh.* **1900**, 259). — Mikrochemischer Nachweis durch die mutmaßlich dodekaedrischen Kristalle des Rubidiumsilicomolybdates; am besten durch Kaliumchloroplatinat. BEHRENS S. 38.

Die Rubidiumverbindungen vermögen bei Abwesenheit von Kaliumsalzen diese den Pflanzen nicht zu ersetzen, sondern rufen schwere Schädigungen und Absterben hervor. LOEW (*Landw. Versuchsstat.* **21**, 389). — Physiologische Eigenschaften: RABUTEAU (*Elém. de chimie minérale*; BRUNTON u. CASH (*Proc. Roy. Soc.* **1883**, 226). Toxische Dosen von Rb-Salzen: RICHET (*Compt. rend.* **101**, 707; **102**, 57).

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidium und Wasserstoff.

Rubidiumhydrid. RbH. — Man verfährt wie bei der Darstellung des Kaliumhydrids (s. S. 11) und arbeitet bei 300°. Das sich in dem v[illegible]
Teile des Rohres kondensierende Hydrid bildet unter dem Mik[illegible]
matische, absolut farblose Nadeln, in dickerer Schicht eine we[illegible]
Spez. Gew. cr. 2. Dissoziiert, im Vakuum erhitzt, unter 3[illegible]
vollständig. — In Fl verbrennt es mit lebhaftem Glanz sch[illegible]

licher Temperatur unter B. von HFl und eines Fluorides; auch in Cl entzündet es sich in der Kälte und hinterläßt, wenn die Reaktion unvollständig bleibt, ein Subchlorid von grüner Farbe. Mit Br reagiert es gleichfalls heftig. Mit J liefert es erst bei gelindem Erwärmen unter Glüherscheinung RbJ. Entzündet sich auch in O, sogar an der Luft, und verbrennt mit sehr heftiger Rk. zu Oxyd. Mit geschmolzenem S bildet es unter Erglühen Sulfid. Bei gelindem Erhitzen in N entsteht ein Gemisch von Nitrid (s. S. 198) und Amid, das mit W. NH_3 entwickelt. Mit geschmolzenem P bildet sich ohne Lichterscheinung ein beständiges Phosphid, das von W. unter B. von Phosphorwasserstoff zersetzt wird. As reagiert bei etwas erhöhter Temperatur ohne Glüherscheinung. C, B und Si reagieren nicht. — W. wird lebhaft unter Bildung von H zersetzt, ohne daß Entzündung eintritt. — Erwärmt man das Hydrid gelinde in CO_2, so bildet sich ohne Lichtentwicklung Rubidiumformiat. — In einem raschen Strom von SO_2 entsteht unter lebhafter Glüherscheinung Sulfat und Sulfid, unter vermindertem Druck jedoch Hydrosulfit. H_2S gibt unter Temperaturerhöhung Sulfid und H. In gasf. NH_3 entsteht Rubidiumamid und H. Gasförmige HCl gibt bei gewöhnlicher Temperatur H und RbCl. Die Oxyde von Pb und Cu werden bei sehr gelindem Erwärmen zu Metall reduziert. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 587).

	MOISSAN.		
	H (0°, 760 mm) bestimmt durch Erhitzen im Vakuum:	Rb, welches beim Erhitzen zurückblieb:	H, welcher theor. dem gef. Rb entsprechen würde:
1.	41.9 ccm	0.3255 g	42.9 ccm
2.	115.4 ccm	0.884 g	116.6 ccm
3.	94.8 ccm	0.717 g	94.5 ccm

Rubidium und Sauerstoff.

Das Metall überzieht sich an der Luft augenblicklich mit einer blaugrauen Haut von Suboxyd und entzündet sich selbst in größeren Stücken nach wenig Augenblicken weit leichter als Kalium. BUNSEN.

A. *Rubidiumoxyd.* Rb_2O. — Soll durch geeignete Behandlung von Dioxyd mit Metall entstehen. Bildungswärme $Rb_2 + O = Rb_2O + 94900$ Kal. BEKETOFF (*Bull. Akad. Petersb.* **13**, 25; *Beibl. Wiedem. Ann.* **15**, 269). Existiert nach ERDMANN u. KÖTHNER nicht. —

B. *Rubidiumdioxyd.* RbO_2. — Man leitet über das Metall einen Strom von O, der nicht so lebhaft sein darf, daß Entzündung eintritt. Es schmilzt, wird ganz schwarz und schwillt dabei unter Volumvermehrung an. Sobald die Absorption nicht mehr von selbst von statten geht, wird in einem Bade von geschmolzenem Kaliumbichromat auf 500° erhitzt, wobei wieder stürmisch O unter Entw. von glänzend violettem Lichte aufgenommen wird; das Volumen vermindert sich wieder und es bildet sich eine dicke, schwarze, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Flüssigkeit. — Dunkelbraune Platten, die sich in der Hitze noch dunkler färben, leicht schmelzen und durchaus beständig sind. — RbO_2 zieht an der Luft W. und CO_2 an und zersetzt sich unter Gasentwicklung; löst sich in W. unter Bildung von RbOH, O und H_2O_2. H reagiert damit nach: $2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O$. — Andere Oxyde des Rubidiums scheinen nicht existenzfähig zu sein. ERDMANN u. KÖTHNER (*Ann.* **294**, 63).

	ERDMANN u. KÖTHNER. (Mittel)
---	72.56
	—

...t sich auf Wasser ...einung. Bei Einw.

des Metalls auf W. entwickeln sich 96.4 Kal. BEKETOW (*J. russ. phys. Ges.* **1888**, 363). Der Vorgang $Rb_2 + O = Rb_2O$ berechnet sich zu 94.000 Kal., die Lösungswärme von Rb_2O beträgt 69.900 Kal. BEKETOFF (*Mel. phys. chem.* (Petersb.) **13**, 25 u. 67; *Wiedem. Ann. Beibl.* **15**, 269). — Man fällt die Lsg. von Rb_2SO_4 in 100 T. W. genau mit $Ba(OH)_2$ und verdampft die klare Flüssigkeit in einer silbernen Retorte. — Graulichweiße, spröde, schwer zersprengbare M. von splitterigem Bruch ohne deutlich kristallinisches Gefüge. Schmilzt noch unter der Rotglühhitze und verflüchtigt sich in der Flamme des Gasbrenners leicht und vollständig. In W. unter starker Wärmeentwicklung zum Sirup löslich; diese Lauge greift die Haut an wie KOH. Schmeckt und reagiert alkalisch. Zerfließt an der Luft, an CO_2-haltiger zu Rb_2CO_3. Löst sich in A. zu einer syrupdicken Flüssigkeit. BUNSEN. Ist mit metallischem Mg gemengt durch Erhitzen im Wasserstoffstrom leicht zu Metall reduzierbar. WINKLER (*Ber.* **23**, 52). (Vgl. auch S. 194). Dielektrizitätskonstante einer 5 %igen Lösung von RbOH: 3.55. DEWAR u. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* **62**, 250).

			BUNSEN.
Rb_2O	186.8	91.21	90.29
H_2O	18	8.79	9.71
RbOH	204.8	100.00	100.00

Rubidium und Stickstoff.

A. *Rubidiumnitrid.* — Entsteht neben Rubidiumamid, wenn Rubidiumhydrid im Stickstoffstrom gelinde erhitzt wird. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 587).

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Rubidium.* RbN_3. — Durch Umsetzung von Rb_2SO_4 mit BaN_6. Ist das am besten kristallisierende Salz der N_3H. Große, quadratische Tafeln, optisch einachsig, negativ, stark doppelbrechend. a : c = 1 : 0.5785. Gemessen: (001) : (00$\bar{1}$) = 180°39′; (111) : (001) = 39°27′; (111) : (11$\bar{1}$) = 101°45′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 53°10′. In W. unter Kälteerzeugung l.; 100 T. W. lösen bei 16° 107.1, bei 17° 114.1 T. 100 T. abs. A. lösen bei 16° 0.182 T. des Salzes. In Ae. unl., Reaktion alkalisch. Beim Eindampfen unveränderlich, nicht flüchtig, etwas hygroskopisch. Explodiert nicht durch Hämmern; beim Erhitzen auf einer Metallplatte schmilzt es, bei weiterem Erhitzen tritt lebhafte Gasentwicklung ein und es hinterbleibt Rubidiumoxyd oder metallisches Rubidium. In der Kapillare schmilzt es bei 330—340°, sintert jedoch schon bei 280°; bei höherem Erhitzen über freier Flamme zergeht es unter Schäumen und hinterläßt einen Spiegel von Rubidiummetall. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* 58, [2] 280). Auch DENNIS u. BENEDIKT (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 225; *Z. anorg. Chem.* **17**, 20).

			CURTIUS u. RISSOM.	DENNIS u. BENEDIKT.
N_3	42	33.02	33.15	32.58
Rb	85.2	66.98	66.83	67.01
RbN_3	127.2	100.00	99.98	99.59

C. *Rubidiumamid.* $RbNH_2$. — Entsteht neben A), wenn Rubidiumhydrid im Stickstoffstrom gelinde erhitzt wird. — Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Rubidiumhydrid. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 587). — Durch Einw. von Ammoniakgas auf metallisches Rb. Dieselbe erfolgt schon in der Kälte, doch verhindert die sich bildende Kruste weitere Reaktion. — Man erhitzt zweckmäßig metallisches Rb in einem Silberschiffchen auf 200—300° im Ammoniakstrom. Die sich zuerst bildende, tiefblaue Flüssigkeit ist wahrscheinlich eine Lsg. von Rb in $RbNH_2$. Die weitere Einw. des NH_3 verläuft sehr energisch, ohne daß jedoch die M. zum Glühen kommt. — Nach dem Erkalten ist das Prod. eine aus Platten bestehende, glänzende weiße Kristallmasse, Schmelzp. 284—287°. Geschmolzen grünlichbraune, ölige Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen dunkler färbt. Destilliert bei

400° als bräunliche Flüssigkeit. Greift in der Hitze unter Entw. von NH_3 Glas an und bildet dabei Rubidiumsilikat. Aeußerst zerfließlich, wird durch W. stürmisch, durch A. weniger heftig zersetzt. TITHERLEY (*J. Chem. Soc.* **71**, 469).

			TITHERLEY.
Rb	82.5	84.19	86.36
NH_2	16	15.81	—
$RbNH_2$	98.5	100.00	

D. *Rubidiumammonium. Ammoniak-Rubidium.* $RbNH_3$. — Kondensiert man bei gewöhnlicher Temperatur auf metallischem Rb Ammoniak, so löst sich ersteres erst mit roter, dann mit blauer Farbe. SEELY (*Chem. N.* **23**, 169). — Rubidium wird bei über — 3° unter Atmosphärendruck von Ammoniakgas angegriffen, bei welcher Temperatur auch der Zersetzungspunkt des $RbNH_3$ liegt. Bei —75° wird es von NH_3 nicht angegriffen, bei etwas höherer Temperatur bildet sich eine blaue Lsg. von $RbNH_3$ in NH_3, in dem es sehr leicht löslich ist. Diese wechselt ihre Farbe mit der Temperatur, und nimmt gegen —20° einen braunroten Ton an. Sie hinterläßt bei der Zersetzung das Metall in kleinen, stark glänzenden Prismen. Die blaue Lsg. in NH_3 liefert bei der Behandlung mit C_2H_2 Rubidiumacetylid-Acetylen. (s. S. 211 unter B.) MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 1178, 1218).

			MOISSAN. 1.	2.
Rb	85.2	83.36	84.52	83.85
NH_3	17	16.63	15.47	16.14
$Rb.NH_3$	102.2	99.99	99.99	99.99

E. *Salpetersaures Rubidium.* — a) *Neutrales.* $RbNO_3$. — Wird bei raschem Abkühlen der wss. Lsg. in langen, undeutlich ausgebildeten Nadeln, bei langsamer Kristallisation in dihexagonalen Säulen mit weniger ausgebildeten Pyramiden erhalten. Es wurden beobachtet die beiden Prismen ∞P und ∞P2, sowie die Pyramiden P und P2. — P = 78°40' (Polkanten), 143°0 (Mittelkanten). Nimmt man die dieser Grundform entsprechende Deuteropyramide und läßt dieselbe hemiedrisch werden, so erhält man ein Rhomboeder, welches dem von FRANKENHEIM beim Kaliumnitrat beobachteten von 106°30' nahezu gleich ist. Man erkennt daraus die Isomorphie beider Salze. C. SCHULTZ (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 531; *J. B.* **1869**, 229). Quarzähnliche, hexagonale Kristalle, a : b = 1 : 0.7097. — Nach EAKLE (*Z. Krist.* **26**, 584) ditrigonal skalenoedrisch. a : c = 1 : 1.2360. Beobachtete Formen: $(2\bar{1}\bar{1})$, $(10\bar{1})$, (100), $(22\bar{1})$, (210), (110). $(21\bar{1})$: (100) = *35°1'; $(10\bar{1})$: (210) = 50°51'; (210) : (201) = 36°42'; $(10\bar{1})$: (100) = 44°48'; (100) : (210) = 26°48'. Spaltbarkeit unvollkommen nach (111), weniger deutlich nach $(2\bar{1}\bar{1})$, starke Doppelbrechung, positiv.

Spez. Gew. 3.131, Molekularvolum 47.1. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **4**, 597 (1889). — Die Kristalle verknistern stark beim Erhitzen, schmelzen bei anfangender Glühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig kristallinisch erstarrt, gehen bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von O in ein Gemenge von Nitrit und Oxyd über. 100 T. W. von 0° lösen 20.1, von 10° 435 T. Salz. BUNSEN. Löst sich leicht in Salpetersäurehydrat. C. SCHULTZ.

			BUNSEN.
Rb_2O	186.8	63.34	63.36
N_2O_5	108.1	36.66	36.64
$RbNO_3$	294.9	100.00	100.00

b) *Saures.* α) $RbNO_3,HNO_3$. — Man sättigt in mäßiger Wärme HNO_3, D. 1.42, mit a) und kühlt, am besten in einer Kältemischung, ab. — Dicke Massen parallel angeordneter, scheinbar [illegible] kleiner, farbloser, durchsichtiger Kristalle. Ziemlich [illegible]ft, im geschlossenen Gefäß unverändert haltbar. S[illegible]ORE (*Americ. Chem. J.* **26**, 273).

		Wells u. Metzger. 1.	2.	3.
HNO_3	30.00	30.51	—	30.18
$RbNO_3$	70.00	—	70.43	—
$RbNO_3,HNO_3$	100.00			

β) $RbNO_3,2HNO_3$. — Man sättigt HNO_3, D. 1.50, mit a) und kühlt mittels einer Kältemischung beträchtlich unter 0° ab. — Schöne, farblose, durchsichtige Nadeln; schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzlich. Schmp. 39—46°. — Das von Ditte (*Compt. rend.* **89**, 579) erwähnte $2RbNO_3,5HNO_3$ ist ein unreines Produkt. Wells u. Metzger.

		Wells u. Metzger. 1.	2.	3.
$2HNO_3$	46.15	45.79	—	—
$RbNO_3$	53.85	—	53.74	53.44
$RbNO_3.2HNO_3$	100.00			

Rubidium und Schwefel.

A. *Schwefelrubidium.* — Rubidium verbrennt im Schwefeldampf mit lebhafter Lichtentwicklung. Bunsen. — Entsteht durch Einw. von geschmolzenem S oder H_2S auf Rubidiumhydrid. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 587).

B. *Hydroschwefligsaures Rubidium.* — Bildet sich, wenn man auf Rubidiumhydrid unter vermindertem Druck SO_2 einwirken läßt. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 587).

C. *Schwefelsaures Rubidium.* a) *Neutrales.* Rb_2SO_4. — 1. Nach Feit u. Kubierschky, s. S. 190. — 2. Man zersetzt die h. Lsg. des Rubidiumeisenalauns mit aus gebranntem Marmor hergestellter Kalkmilch, saugt ab, fällt das Calcium mit Rb_2CO_3 und dampft ein. — Schöne, große harte glasglänzende Kristalle. Rhombisch; isomorph dem K_2SO_4. Die Kristalle bestehen aus der Grundpyramide P und dem Brachydoma $\infty \breve{P}2$, haben also den Habitus einer hexagonalen Doppelpyramide. — P = 131°6', 87°8' (Polkanten), 113°6' (Mittelkanten); P : $\infty \breve{P}2$ = 130°42'; $\infty \breve{P}2$: $\infty \breve{P}2$ = 112°46' (Mittelkante). Bunsen. — a : b : c = 0.5723 : 1 : 0.7485. Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (110), (130), (011), (021), (012), (111), (112). (100) : (110) = 29°46'; (110) : (130) = 30°2'; (100) : (130) = 59°47'; (130) : (010) = 30°12' (001) : (012) = 20°29'; (012) : (011) = 16°18'; (001) : (011) = 36°50'; (011) : (021) = 19°26' (001) : (021) = 56°17'; (021) : (010) = 33°42'; (100) : (111) = 43°41'; (111) : (011) = 46°19' (100) : (112) = 58°30'; (112) : (012) = 31°34'; (112) : $(\bar{1}12)$ = 62°59'; (010) : (111) = 65°33' (111) : $(1\bar{1}1)$ = 48°54'; (010) : (112) = 72°37'; (112) : $(1\bar{1}2)$ = 34°47'; (001) : (112) = 37°0'; (112) : (111) = 19°26'; (001) : (111) = 56°26'; (111) : (110) = 33°34'; (111) : $(11\bar{1})$ = 67°8'; (110) : $(1\bar{1}1)$ = 65°3'; $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{2}1)$ = 49°22'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 65°35'; (110) : $(1\bar{1}2)$ = 72°15' $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{1}1)$ = 35°5'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 72°38'; (130) : (111) = 43°48'; (111) : $(1\bar{1}2)$ = 45°57' $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{2}1)$ = 46°11'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 44°3'; (130) : (112) = 58°35'; (112) : $(0\bar{1}1)$ = 62°38' $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 58°47'. Tutton. Optische etc. Eigenschaften: Tutton.

Spez. Gew. des festen Salzes bei 16.8° 3.640. Pettersson (*Nova Acta Upsal.* [3] **9**, Abhandl. 4, (1874/75)). 4.250 bei 16°. Spring (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290). 3.6113 bei 20°. Tutton. Koeffizient der kubischen Ausdehnung: 0.0052. Molekularvolumen 73.77. Tutton (*J. Chem. Soc.* **65**, 628). Molekularrotation: Gladstone u. Hibbert (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). — 100 T. W. von 10° lösen 42.4 T. Bunsen; von 17—18° 44.7 T. Tutton (*J. Chem. Soc.* **65**, 628). D. einer bei 10° gesättigten Lsg. 1.2978. Erdmann (*Arch. Pharm.* **232**, 16). — 1 Mol. löst sich bei 0° in 40.9 Mol. W., bei 49° in 21.3 Mol. Wasser. Etard (*Compt. rend.* **106**, 740). Doumer (*C.-B.* **1888**, 572). — Luftbeständig und von ähnlichem Geschmack wie K_2SO_4. Dekrepitiert beim Erhitzen, schmilzt in der Weißglühhitze und verflüchtigt sich (

Rb_2O	186.8	70.01
SO_3	80	29.99
Rb_2SO_4	266.8	100.0

b) *Bisulfat.* $RbHSO_4$. — Wird erhalten, wenn man Rubidiumsalze flüchtiger Säuren mit überschüssiger H_2SO_4 bei 250 bis 257° abraucht. — In der Hitze klares, etwas dickflüssiges Oel, das bei vollständigem Abkühlen zu einer schönen, strahlig kristallinischen M. erstarrt. ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, 15). Spez. Gew. 2.892 bei 16°. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290). — Gibt beim Glühen neutrales Salz, jedoch schwierig, da das anfangs entstehende Pyrosulfat sehr beständig ist. BROWNING (*Z. anorg. Chem.* **29**, 140).

D. *Pyroschwefelsaures Rubidium.* $Rb_2S_2O_7$. — $RbHSO_4$ schmilzt wie das entsprechende Kaliumsalz bei anfangender Glühhitze und verliert unter Aufschäumen die Hälfte der Schwefelsäure. BUNSEN. — Entsteht auch durch Erhitzen von E). WEBER (*Ber.* **17**, 2500). — Durch Erhitzen von $RbHSO_4$. — Glasartige, beim Erkalten vielfach zerberstende M. Gibt sehr schwer die Gesamtmenge des SO_3 ab. ERDMANN. (*Arch. Pharm.* **232**, 16). Derselbe berechnete aus dem SO_3-Verlust beim Glühen 48.32 % Rb, theor. 49.22 %.

E. *Achtfachsaures Rubidiumsulfat.* $Rb_2S_8O_{25} = Rb_2O,8SO_3$. — Darstellung wie die des analogen Kaliumsalzes (s. S. 59). — Prismen von scheinbar rechtwinkligem Querschnitt. Zersetzt sich langsam bei der Siedehitze des SO_3. Neutrales Rubidiumsulfat nahm 65.62 % SO_3 auf, statt theor. 67.74. WEBER (*Ber.* **17**, 2499).

F. *Perschwefelsaures Rubidium.* $Rb_2S_2O_8$. — Man elektrolysiert in einer „geteilten Zelle" eine Mischung von $^2/_3$ Vol. H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.35, und $^1/_3$ Vol. gesättigter Rubidiumsulfatlösung unter Kühlung mittels Kältemischung. Anodenfläche 1.575 qcm, 0.45 Amp., 8 Volt. Nach 20 Minuten beginnt die Ausscheidung des Salzes. — Weiß, nadelförmig, glasartig, 100 T. Wasser lösen bei 22.5° 3.4 T. Gibt beim Glühen 73.47 % Rb_2SO_4, anstatt 73.51 %, enthält 4.69, 4.56 und 4.55 % aktiven Sauerstoff anstatt 4.41 %. FOSTER u. SMITH (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1899) 934).

G. *Dithionsaures Rubidium. Unterschwefelsaures Rubidium.* $Rb_2S_2O_6$. — Entsteht durch Einw. von Rb_2SO_4 auf BaS_2O_6. Schöne harte, glasglänzende Kristalle. WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 65). — Hexagonal. Isomorph mit dem Kaliumsalz. An beiden Enden vollkommen ausgebildete Kristalle. a : b = 0.6307 : 1. Polkante 145°46'; Seitenkante 72°8'. Beobachtete Flächen: ∞P, ∞P2, 0P, P, 2P2. Gemessen: b : b = 119°59'; b : c = 150°2'; a : o = 143°57'; a : b = 126°6'; a : a = 145°47'; a : a' = 107°54'; c : r = 141°38'; o : r = 128°23'. (Flächenbezeichnung analog der von RAMMELSBERG (*Krist. Chem.* I, 77, 184) für K_2SO_4 und K_2CrO_4 benutzten). Fig. vgl. Orig. PICCARD (*J. prakt. Chem.* **86**, 456).

Rubidium und Selen.

Selensaures Rubidium. a) *Neutrales.* $RbSeO_4$. — Aus Rb_2CO_3 und Selensäure. Die konzentrierte Lsg. kristallisiert nur im Vakuum. Farblos. 100 g W. lösen bei 12° 158.9 g des Salzes. Spez. Gew. 3.8995 bei 20°. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **71**, 846), 3.896—3.943 bei 18—21°, PETTERSSON (*Nova Acta Upsal.* **1872**). Spez. Gew. der Lösung: Konzentration 40.60, 1.4688, Konz. 47.07 1.5806. Molekularvolumen 80.32 TUTTON, 79.97 PETTERSSON. Refraktionsindices bei gew. Temp.:

Lichtart.	Schwing.parall. der a Achse.	b Achse.	c Achse.
Li	1.5549	1.5482	1.5504
C	1.5554	1.5487	1.5509
Na	1.5582	1.5515	1.5537
Tl	1.5615	1.5547	1.5570
F	1.5655	1.5586	1.5609
G	1.5715	1.5646	1.5668

Weitere sehr ausführliche Angaben über optische Eigenschaften vgl. Original. TUTTON.

Rhombisch. a : b : c = 0.5708 : 1 : 0.7386. Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (110), (130), (011), (021), (031), (012), (111), (112). Gemessen: (100) : (110) = 29°43'; (110) : (130) = 29°58'; (130) : (010) = 30°17'; (110) : (010) = 60°17'; (001) : (011) = 36°29'; (011) : (021) = 19°26'; (021) : (031) = 9°47'; (031) : (010) = 24°16'; (021) : (010) = 34°4'; (100) : (111) = *43°51'; (111) : (011) = 46°9'; (100) : (112) = 58°48'; (112) : (012) = 31°16'; (010) : (111) = 65°43'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 48°34'; (010) : (112) = 72°49'; (112) : $(1\bar{1}2)$ = 34°21'; (001) : (112) = 36°39'; (112) : (111) = 19°27'; (001) : (111) = 56°8'; (111) : (110) = *33°52'; (110) : $(1\bar{1}1)$ = 64°58; $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{2}1)$ = 49°16'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 65°47'; (110) : $(1\bar{1}2)$ = 72°22'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{1}1)$ = 34°50'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 72°48'; (130) : (111) = 43°59'; (111) : $(1\bar{1}2)$ = 45°42'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{2}1)$ = 46°0'; $(1\bar{2}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 44°22'; (130) : (112) = 58°54'; (112) : $(0\bar{1}1)$ = 61°59'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{3}0)$ = 59°11'; (110) : (031) = 63°10'. TUTTON.

		TUTTON.
Se	25.16	25.43
$2RbO_2$	74.84	—
Rb_2SeO_4	100.00	

b) *Saures.* $RbHSeO_4$. — Man vermischt eine Lsg. von Rb_2CO_3 mit doppelt so viel Selensäure als zur Neutralisation erforderlich ist und verdampft. Gut ausgebildete, sehr hygroskopische Kristalle, etwa in dem eigenen Gewicht W. löslich. Eine Analyse ergab 33.32 % Se, anstatt theor. 33.12 %. NORRIS u. KINGMAN (*Americ. Chem. J.* **26**, 321).

Rubidium und Chlor.

A. *Rubidiumsubchlorid.* — Entsteht durch Einw. einer zur gänzlichen Zersetzung unzureichenden Menge Salzsäuregas auf Rubidiumhydrid. Besitzt grüne Farbe. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 587). — Radiumstrahlen färben in einem violetten Glasrohr eingeschlossenes Rubidiumchlorid blaugrün. ACKROYD (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 108). Vgl. auch auf S. 194 unter E, 3; ferner S. 197 oben. —

B. *Chlorrubidium.* RbCl. — Rubidium verbrennt im Chlorgase mit lebhafter Lichtentwicklung. BUNSEN. — 1. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die konz. wss. Lsg. — 2. Man verreibt 274 g Rubidium-Eisenalaun, oder 260 g Rubidium-Aluminiumalaun mit 100 g gebranntem Marmor und 27 g NH_4Cl zu einem gleichmäßigen Pulver und erhitzt in einer Nickelschale auf dem VOLHARD'schen Gasofen bis kein NH_3 mehr entweicht. Die zerriebene Fritte bringt man dann kurze Zeit auf Rotglut, verreibt sie 1/4 Stunde lang mit 1 L. k. Wassers, saugt ab und wäscht mit im ganzen 400 ccm W. in sehr kleinen Portionen aus. Aus dem zum Sieden erhitzten Filtrat wird die H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ ausgefällt, abfiltriert und in der Siedehitze CO_2 durchgeleitet. Falls die Lsg. dadurch ihre stark alkal. Rk. verlieren und noch Calcium enthalten sollte, muß man etwas Rubidiumkarbonatlösung hinzugeben. Schließlich dampft man, ev. unter Zugabe von etwas HCl, zur Kristallisation ein. ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, 24). — Glasglänzende, leicht zerdrückbare Würfel ohne andere Flächen. Luftbeständig, dekrepitiert beim Erhitzen, schmilzt bei eben beginnender Glühhitze und verdampft in der Flamme vollständig (vgl. oben).

100 T. Wasser von +1° lösen 76.38, von 7° 82.89 T. BUNSEN. 100 Gew. T. einer gesättigten Lösung von Rubidiumchlorid enthalten bei 0.4° 43.61 T., bei 1.0° 43.31 T., bei 7.0° 45.33 T., bei 15.5° 46.56 T., bei 57.3° 53.71 T., bei 114.9° 59.48 T. RbCl. RIMBACH (*Ber.* **35**, 1404). — Spez. Gew. 2.20. CLARKE. — Volumkontraktion bei der Bildung aus den Elementen 0.32. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **13**, 1658). — Leitfähigkeit bei 25°, μ_∞ 146.7. BAUR (*Z. physik. Chem.* **78**, 184). 144.5 BOLTWOOD (*Z. physik. Chem.* **22**, 132). Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831. — Wirkt auf die quergestreiften Muskeln des Frosches anfänglich stark erregend, dann intensiv lähmend. HARNACK u. DIETRICH (*Arch. exp. Path.* **19**, 153). — Giftig. Maximaldose bei kleinen Tieren pro kg Gew. 1 g. Intravenös bei Hunden: 0.297—0.5613 g. RICHET (*Compt. rend.* **101**, 667).

			Bunsen.	Piccard.
Rb	85.4	70.66	70.65	70.66
Cl	35.46	29.34	29.35	29.34
RbCl	120.86	100.00	100.00	100.00

C. *Chlorsaures Rubidium.* $RbClO_3$. — Aus Rb_2SO_4 und $BaCl_2O_6$. Kleine, weiße, luftbeständige Säulen von salzig kühlendem Geschmack. 100 T. W. lösen bei

4°7	13°	18°2	19°
2.8	3.9	4.9	5.1 T. Salz. Reissig.

Leitfähigkeit bei 25°, μ_{1024} = 134.9, Baur (*Z. physik. Chem.* **18**, 184). Aus heißem W. in stumpfen, Würfeln nicht unähnlichen Rhomben. Erdmann (*Arch. Pharm.* **232**, 23).

			Reissig.
Rb	85.4	50.56	50.46
Cl	35.46	21.01	20.91
3O	48	28.43	28.60
$RbClO_3$	216.86	100.00	99.97

D. *Ueberchlorsaures Rubidium.* $RbClO_4$. — Sandiges Pulver, aus mikroskopischen glänzenden Kristallen des rhombischen Systems bestehend, anscheinend mit Kaliumperchlorat isomorph. Schmeckt schwach widrig salzig, schmilzt beim Erhitzen leicht und zerfällt in schwächster Glühhitze in RbCl und O. Löst sich bei 21.3° in 92.1 T. W. Louguinine (*Ann.* **121**, 123; *J. B.* **1861**, 181).

			Louguinine.
Rb_2O	186.8	50.54	50.74
Cl_2O_7	182.92	49.46	49.26
$RbClO_4$	369.72	100.00	100.00

Rubidium und Brom.

A. *Monobromrubidium.* RbBr. — Rubidium verbrennt im Bromdampfe mit lebhafter Lichtentwicklung. Bunsen. — 1. Darstellung analog RbCl. Erdmann. — 2. Aus HBr und Rb_2CO_3 werden glänzende luftbeständige Würfel mit untergeordneten Oktaederflächen erhalten, welche scharf salzig schmecken und sich unter Kälteerzeugung in W. lösen. Bei 5° lösen 100 T. W. 98, bei 16° 104.8 T. RbBr. Reissig. Spez. Gew. 2.78. Clarke. Volumkontraktion bei der Bildung aus den Elementen 0.27. Müller-Erzbach (*Ber.* **13**, 1658).

			Reissig.
Rb	85.4	51.65	51.86
Br	79.95	48.35	48.18
RbBr	165.35	100.00	100.04

B. *Tribromrubidium.* $RbBr_3$. — Man erwärmt gelinde 40 g Br mit 45 ccm einer Lsg. von 20 g RbBr und kühlt nach Lsg. des Br ab. Große, glänzende, rote, parallel orientierte Kristalle. Werden bei ca. 140° auch in geschlossenem Rohr weiß. Durch A. und Ae. zersetzlich.

Rhombisch. a : b : c = 0.6952 : 1 : 1.1139. Beobachtet: (100), (010), (110), (011), (021). (110) : (011) = *69°37'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *96°10'; (102) : ($\bar{1}$02) = 77°24'. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **2**, 442).

		Wells u. Wheeler.
Rb	26.26	25.80
3Br	73.7[illegible]	
$RbBr_3$	[illegible]	

C. *Monochlordibromrubidium.* [illegible] einer w. gesättigten Lsg. von RbCl so zu, [illegible] und kühlt auf niedrige Temperatur ab. [illegible] Kristalle,

Schmp. 76° (?) im geschlossenen Rohr; wird im offenen Rohr bei 80° weiß. A. und Ae. zersetzen. Kleine Täfelchen. Rhombisch. a : b : c = 0.70 : 1 : 1.12.69 Beobachtet: (010), (001), (110), (011), (102). (110) : (011) = 72°34'. (011) : (01̄1) = *100°13'; (102) : (1̄02) = *78°21'. WELLS u. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **1**, 442).

		WELLS u. WHEELER.	
Rb	30.42	32.57	—
Cl	12.63	14.46	14.44
Br	56.93	49.04	49.40
$RbClBr_2$	99.98	96.07	

D. *Dichloromonobromrubidium.* $RbCl_2Br$. — Man sättigt eine gelinde erwärmte Mischung von 33 g Br und einer konz. Lsg. von 50 g RbCl mit Cl und kühlt stark ab. Sehr große, hellgelbe Prismen. Werden durch A. und Ae zersetzt. Werden bei 110°, auch im geschlossenen Rohr, weiß. Rhombisch. a : b : c = 0.7146 : 1 : 1.1430. Beobachtet: (100), (010), (110), (011), (102). (110) : (011) = 76°6'; (011) : (01̄1) = *97°38'; (102) : (1̄02) = *77°18. WELLS u. WHEELER.

		WELLS u. WHEELER.	
Rb	36.15	35.42	35.41
Cl	30.02	29.27	28.96
Br	33.82	31.56	31.39
$RbCl_2Br$	99.99	96.25	95.76

Rubidium und Jod.

A. *Monojodrubidium.* RbJ. — Rubidium verbrennt im Joddampfe mit lebhafter Lichtentwicklung. BUNSEN. — 1. Man behandelt Rubidiumalaun in wss. Lsg. mit Aetzkalk und CaJ_2. E. und H. ERDMANN (*D. R.-P.* 66286; *Ann.* **282**, 3). — 2. Aus HJ und Rb_2CO_3 werden schöne glänzende Würfel erhalten mit untergeordneten Oktaederflächen. — Luftbeständig, von scharf salzigem Geschmack. REISSIG. — Durch Erhitzen im Chlorstrom auf eben beginnende Rotglut quantitativ in Chlorid überführbar. ERDMANN (*Arch. Pharm.* **232**, 25).

Schmp. 641.5°. V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140). — Spez. Gew. 3.02 CLARKE. 3.447 ERDMANN. — Brechungskoeffizient n = 1.6262. — Volumkontraktion bei der Bildung aus den Elementen 0.14. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **13**, 1658).

100 T. W. lösen unter Wärmeabsorption bei 6°9 137.5 bei 17°4 152 T. REISSIG. —

Spez. Gew. einer Lsg. von:

0.1 g im ccm:	0.05 g im ccm:	kalt gesätt.:	heiß gesätt.:	
1.0755	1.0353	1.726	1.9629	ERDMANN.

Elektrische Leitfähigkeit in wssr. Lsg.:

μ 16	32	64	128	256	512	1024	
—	130.6	134.0	137.0	139.4	140.7	144.3	ERDMANN.
bei 0°:							
70.9	74.6	76.5	78.4	80.2	80.6	82.3	WALDEN (*Ber.* **32**, 2866).

Ll. in flüssigem SO_2 mit gelber Farbe. Leitfähigkeit dieser Lsg. bei 0°:

Vol., in welchem 1 Mol. Gew. in g gelöst ist.	Molekulare elektr. Leitf.	
25.1	43.5	
50.7	50.4	
94.8	58.2	
132	63.8	
173	63.3	WALDEN.

			REISSIG.	ERDMANN.
Rb	85.4	40.23	40.53	40.03
J	126.85	59.77	59.47	60.06
RbJ	212.25	100.00	100.00	100.09

B. *Trijodrubidium.* RbJ_3. — Man löst 55 g RbJ in soviel W., daß 50 ccm Flüssigkeit entstehen. Darauf fügt man 60 g J hinzu, erwärmt bis Lsg. eingetreten ist und läßt erkalten. Große, parallel stufenförmig verwachsene Kristalle von glänzend schwarzer Farbe. D. der Mutterlauge bei 22° ca. 4.03. Löslich in ca. $^1/_3$ Gew. T. W. von 20°. Schmp. im geschlossenen Rohr ca. 190°; wird bei ca. 270° weiß. Lösl. in A.; wird durch Ae. zersetzt. Rhombisch. a : b : c = 0.6858 : 1 : 1.1234. Beobachtet: (010), (001), (110), (011), (021), (102), (111). (110) : (011) = *68°53′; (011) : $(0\bar{1}1)$ = *96°39′; (102) : $(1\bar{0}2)$ = 78°38′. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **1**, 442).

			Wells u. Wheeler.
Rb	85.20	18.33	18.32
3J	379.62	81.63	81.07
RbJ_3	464.82	100.00	99.39

C. *Dichlormonojodrubidium.* $RbCl_2J$. — Man suspendiert die berechnete Menge J in einer warmen konzentrierten Lsg. von RbCl und leitet Cl ein, bis das J eben in Lsg. gegangen ist. Beim Abkühlen große, flache Gruppen paralleler Kristalle, etwa von der Farbe des analogen Cs-Salzes, die bei 180—200° im geschlossenen Rohr schmelzen, bei 265° im offenen Rohr weiß werden. Aus W. umkristallisierbar; l. in A., durch Ae. zersetzbar. — Vgl. auch unter G). —

Rhombisch. a : b : c = 0.7373 : 1 : 1.1920. Beobachtet: (011), (102), (100). (110) : (011) = 72°34′; (011) : $(0\bar{1}1)$ = *100°13′; (102) : $(1\bar{0}2)$ = *78°21′. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **2**, 442).

		Wells u. Wheeler.
Rb	30.15	29.85
2Cl	25.04	24.68
J	44.79	44.68
$RbCl_2J$	99.98	99.21

D. *Tetrachlormonojodrubidium.* $RbCl_4J$. — 1. 50 g RbJ, gelöst in 125 ccm W., werden mit Chlorgas in möglichst feiner Verteilung behandelt. Sobald die Flüssigkeit nach anfänglicher Jodausscheidung klar und dunkelgoldgelb geworden ist, kühlt man in Eiswasser und setzt zur Erhöhung der Ausbeute konz. HCl zu. Erdmann (*Arch. Pharm.* **232**, 30). — 2. Man fügt zu einer gesättigten Lsg. von 38 g RbCl, 40 g J und leitet durch die Flüssigkeit Cl bis zum Vorwalten des letzteren. Dieselbe erwärmt sich dabei und gibt beim Abkühlen große orangegelbe Platten. L. in A.; wird von Ae. nicht zersetzt. Schmilzt bei raschem Erhitzen in offener Kap. bei 213° (unk.); wird gegen 270° vollständig weiß. Verliert beim Erbitzen zuerst 2 At. Cl. Verändert sich beim Liegen an der Luft viel stärker als C). Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* **2**, 257). — Außerordentlich energisches Oxydationsmittel. Die wss. Lsg. vermag Gold und Platin aufzulösen.

% Gehalt einer Lösung	Brechungsindex	Dichte
7.20	1.34474	1.05614
11.04	1.35167	1.08820

Molekularrefraktion 85.98 für O = 15.96. 86.04 für O = 16.00. Erdmann.

Monoklin. $\grave{a} : \bar{b} : \grave{c}$ = 1.1390 : 1 : 1.975. Beobachtet: (010), (001), (110), (111), $(\bar{1}11)$. (001) : (110) = *74°26′; (001) : (111) = *55°20′; (111) : $(1\bar{1}\bar{1})$ = *76°21′; (001) : $(1\bar{1}1)$ = 82°12′; $(1\bar{1}1)$: $(1\bar{1}0)$ = 23°20′; (111) : (110) = 19°5′. Wells u. Wheeler.

			Wells u. Wheeler.		Erdmann.
Rb	85.20	24.11	24.12	23.63	24.28
4Cl	141.48	40.05	39.00	—	39.91
J	126.54	35.83	35.31	—	35.47
$KbCl_4J$	353.22	99.99	98.43		99.66

E. *Dibrommonojodrubidium.* $RbBr_2J$. — Durch
20 g Br in einer gesättigten w. Lsg. von RbBr
kühlen. Kristallisiert leicht, ähnlich dem Pyra[illegible]
Gew. der Mutterlauge ca. 3.48, enthält ca. 44

kristallisierbar; in A. l.; wird durch Ae. zersetzt. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei ca. 225°; wird bei ca. 265° weiß.

Rhombisch. a : b : c = 0.7203 : 1 : 1.1667. Beobachtet: (100), (001), (110), (011), (102). (110) : (011) = 70°58'; (011) : (01̄1) = *98°40'; (102) : (1̄01) = *78°27'. WELLS u. WHEELER.

		WELLS u. WHEELER.
Rb	22.95	22.79
2Br	42.95	45.19
J	34.10	31.11
$RbBr_2J$	100.00	99.09

F. *Monochlorbromjodrubidium.* RbClBrJ. — Man erwärmt 27 g Br und 42 g J in einer gesättigten wss. Lsg. von 40 g RbCl und kühlt ab. Prächtige, aus W. leicht umkristallisierbare Kristalle, infolge größerer Dicke etwas dunkler als das Cs-Salz; in A. löslich; wird durch Ae. zersetzt. Schmp. 205° im geschl. Rohr, wird bei ca. 200° weiß. Rhombisch. a : b : c = 0.7271 : 1 : 1.1745. Beobachtet: (100), (011), (102). (110) : (011) = 72°2'; (011) : (01̄1) = 99°10.5'; (102) : (1̄02) = *77°51'. WELLS u. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **2**, 447).

		WELLS u. WHEELER.
Rb	26.06	26.67
Cl	10.82	16.65
Br	24.39	24.89
J	38.72	38.13
RbClBrJ	99.99	100.34

G. *Jodsaures Rubidium.* a) *Neutrales.* $RbJO_3$. — 1. Dargestellt durch Zusatz von einem Mol. J_2O_5 zu einer Lsg. von einem Mol. Rb_2CO_3. — 2. Beim Behandeln einer h. verd. Lsg. von JCl_3 mit Rb_2CO_3. — 3. Durch Auflösen von Jodsäure in einer konz. h. Lsg. von RbCl und Stehenlassen bis zur Kristallisation. — 4. Durch Umkristallisieren der anderen Rubidiumjodate aus h. W. — Aus konz. Lsgg. sandiger Niederschlag, aus h. und verd. kleine Körner oder kristallinische Krusten.

100 T. W. lösen bei 23° 2.1 T. HCl löst in der Kälte leicht zu einer schwach gelben, beim Stehen dunkler werdenden Flüssigkeit; beim Erwärmen wird unter Aufhellung Cl entwickelt, beim Kochen mit starker HCl wird $RbCl_2J$ gebildet. Schwache HCl bildet $RbJO_3,2HJO_3$. Das Salz dekrepitiert beim Erhitzen stark, schmilzt, gibt O, aber kein J ab, und liefert schließlich RbJ. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **2**, 437). Regulär, kleine undurchsichtige weiße Würfel, manchmal mit Dodekaedern. EAKLE (*Z. Krist.* **26**, 579).

		WELLS. Dargestellt nach 1.	2.	3.	4. (Mittel)
Rb	32.82	32.17	—	32.58	32.59
J	48.75	48.50	48.43	—	—
O	18.43	20.59	—	—	—
$RbJO_3$	100.00	101.26			

b) *Difluorjodsaures Rubidium.* $RbJO_2Fl_2$. — Darstell., Eigensch. und Aussehen analog dem entspr. Kaliumsalz. (Vgl. S. 124.) Rhombisch holoedrisch: a : b : c = 0.9855 : 1 : 1.4423. — (101) : (001) = *55°16'; (112) : (001) = 45°10'; (011) : (001) = 54°44'. Achsenebene = (010). Spitze Bisektrix ⊥ (001). Dispersion gering. Doppelbrechung negativ. WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, 30).

		WEINLAND u. LAUENSTEIN.
J	44.94	44.9
O	11.34	11.7 a. d. Diff.
Fl	13.45	12.9
Rb	30.27	30.5
JO_2Fl_2Rb	100.00	100.0

c) *Jodsaures Rubidium mit Chlorwasserstoffsäure, Jodsäure mit Rubidiumchlorid.* $RbJO_3$, HCl oder $RbCl,HJO_3$. — 1. Scheidet sich neben Platten

von D) aus, wenn man eine konz. Lsg. desselben mehrere Stunden stehen läßt. (Vgl. S. 205.) — 2. Durch mehrtägiges Stehenlassen einer mit konz. RbOH versetzten Lsg. von JCl_3 in W., wobei sich zuerst $3RbCl,2HJO_3$ (f) ausscheidet. — Große farblose Prismen; werden durch W. zersetzt. Liefern beim Umkristallisieren $RbJO_3$. Beim Erwärmen mit HCl bildet sich $RbCl_4J$, dann Schmilzt beim Erhitzen, gibt W., Chlorjod und O ab, und hinterläßt ein $RbCl_2J$. Gemenge von RbJ und RbCl. Monokline Prismen. $\grave{a} : b : \acute{c} = 0.9830 : 1 : 0.7577$. Beobachtet: (100), (010), (001), (320), (110), (120), (011), (101), ($\bar{1}$01), ($\bar{1}$02), (211), (111), (142), ($\bar{2}$11), ($\bar{1}$11). (100) : (001) = *87°56'; (100) : (101) = *51°5'; (001) : (011) = *37°8'; (100) : (320) = 33°13'; (100) : (110) = 44°7'; (100) : (120) = 62°42'; (100) : (211) = 38°19'; (100) = (111) = 57°13'; (100) : (011) = 88°29'; (1$\bar{0}$0) : ($\bar{2}$11) = 38°32'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$11) = 59°57'; (101) : (111) = 30°28'; (1$\bar{0}$1) : (1$\bar{1}$1) = 31°22.5'; (111) : (142) = 26°36'; (001) : ($\bar{1}$02) = 21°17'; (001) : ($\bar{1}$01) = 38°26'. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* 2, 441).

		WHEELER.	
Rb	28.78	28.88	—
Cl	42.76	42.29	42.62
J	11.95	12.09	12.13
3O	16.16	16.33	—
H	0.33	—	0.26
$RbCl,HJO_3$	99.98		

d) *Einfachjodsaures Rubidium.* $RbJO_3,HJO_3$. — Scheidet sich aus w. Lsgg. von einem Mol. Jodsäure und 2 Mol. RbCl beim Erkalten als schweres, weißes, kristallinisches Pulver aus. Unl. in A., schwer in kaltem, leichter in h. W. l. Gibt beim Umkristallisieren neutrales Salz. Dekrepitiert beim Erhitzen nicht, sondern schmilzt zu einer gelben M., gibt W., dann J, schließlich O ab und geht in RbJ über. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* 2, 439).

		WHEELER.
Rb	19.58	20.13
J	58.19	58.12
O	21.99	21.46
H	0.23	0.29
$RbJO_3,HJO_2$	99.99	100.00

e) *Rubidiumtetrafluordijodat.* $RbJO_2Fl_2,HJO_2Fl_2,2H_2O$ oder $RbJO_3,HJO_3,4HFl$. — Aus Lösungen von 1 Mol. RbFl und wenigstens 2 Mol. HJO_3 in mindestens 40 %iger HFl. Plattige Kristalle, gleicht dem entspr. Cäsiumsalz. WEINLAND u. KÖPPEN (*Z. anorg. Chem.* 22, 260).

		WEINLAND u. KÖPPEN.			
		1.	2.	3.	4.
J	49.16	49.1	49.4	49.2	49.2
O	10.84	10.6	—	10.5	10.2
Fl	14.72	14.4	14.5	14.3	14.5
Rb	16.55	16.4	—	16.6	16.5
H_2O	8.73	9.5	—	9.4	9.6
$JO_2Fl_2Rb,JO_2Fl_2H,2H_2O$	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0

f) *Saures Rubidiumjodat mit Chlorid.* $RbJO_3,HJO_3,2RbCl,HCl$ oder $2RbJO_3,RbCl,2HCl$ oder $3RbCl,2HJO_3$. — 1. Man setzt zu einer starken Lsg. von überschüssigem JCl_3 eine heiße konz. Lsg. von RbOH und filtriert heiß. Scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus, deren Mutterlauge $RbCl,HJO_3$ (c) liefert. — 2. Durch Zusatz einer konz. Lsg. von Rb_2CO_3 zu einer heißen gesättigten Lsg. von $RbCl_4J$. — Dünne, durchsichtige, strahlenförmig gruppierte Nadeln, die beim Erhitzen nicht dekrepitieren, sondern schmelzen, Chlorjod abgeben und einen Rückstand von RbCl und RbJ hinterlassen. — Beim Umkristallisieren entsteht $RbJO_3$. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* 2, 442). (Vgl. das entsprechende Natriumsalz.)

			Wheeler. Dargestellt nach		
		1.	1.	2.	2.
Rb	35.87	35.41	34.58	35.78	—
J	35.52	35.27	36.00	35.87	35.81
Cl	14.90	14.99	14.82	15.26	15.16
O	13.43	—	13.15	—	13.64
H	0.28	—	0.29	—	0.30
$3RbCl,2HJO_3$	100.00		98.84		

g) *Zweifachjodsaures Rubidium.* $RbJO_3,2HJO_3$. — 1. 5 g $RbJO_3$ werden unter Erwärmen in 50 ccm W. gelöst, 13 g J_2O_5 in 50 ccm W. hinzugefügt, auf die Hälfte eingedampft und erkalten gelassen. — 2. Durch Stehenlassen einer anfangs erwärmten Lsg. von 10 ccm HCl.; D. 1.1 20 ccm W. und 5 g $RbJO_3$. — 3. Durch Zusatz von RbCl zu sirupöser Jodsäure in der Hitze. — Kristallinisches Pulver, in k. W. schwer löslich; geht durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in $RbJO_3$ über. — Verliert bei 100° kein Wasser; verhält sich sonst beim Erhitzen wie das einfachsaure Salz. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* 2, 440).

			Wheeler. Dargestellt nach		
		1.	1.	2.	3.
Rb	13.96	13.93	14.13	14.13	14.17
3J	62.20	61.91	62.48	62.19	61.83
9O	23.51	23.74	—	—	—
2H	0.33	0.42	—	—	—
$RbJO_3,2HJO_3$	100.00	100.00			

Rubidium, Halogene und Schwefel (Selen).

A. *Trirubidiumdifluorsulfat.* $Rb_3HS_2O_7Fl_2,H_2O$. — Bildung und Eigenschaften wie die des analogen Kaliumsalzes. (Vgl. S. 129.) Weinland u. Alfa (*Z. anorg. Chem.* 21, 53).

		Weinland u. Alfa.
S	13.12	13.2
Rb	52.36	52.4
Fl	7.76	7.0
H_2O	5.52	5.7
O	21.24	21.7 (a. d. Diff.)
$Rb_3HS_2O_7Fl_2,H_2O$	100.00	100.00

B. *Rubidiumdifluordithionat.* $Rb_2S_2O_5Fl_2,3H_2O$. — Entspricht ganz der analogen Kaliumverbindung. (Vgl. S. 130.) Weinland u. Alfa.

		Weinland u. Alfa.
S	15.75	16.2
Rb	41.97	42.3
Fl	9.36	9.4
H_2O	13.27	13.1
O	19.65	19.0 (a. d. Diff.)
$Rb_2S_2O_5Fl_2,3H_2O$	100.00	100.00

C. *Trirubidiumdifluordiselenat.* $Rb_3HSe_2O_7Fl_2,H_2O$. — Analog dem entsprechenden Kaliumsalz (vgl. S. 130), zeigt jedoch etwas größere Kristallisationsfähigkeit. Weinland u. Alfa.

		Weinland u. Alfa.		
		1.	2.	3.
Se	27.10	27.2	27.6	26.9
Rb	43.93	43.5	—	—
Fl	6.51	6.6	6.52	6.51
H_2O	4.63	4.8	—	—
O+H	17.83 (a. d. Diff.)	17.9	—	—
$Rb_3HSe_2O_7Fl_2,H_2O$	100.00	100.0		

D. *Rubidiumchlorid-Selenige Säure.* $RbCl,2SeO_2,2H_2O$. — Man verdunstet eine wss., besser noch eine schwach salzsaure Lsg. von RbCl und viel überschüssiger seleniger Säure. Sehr leicht löslich. Große, monosymmetrische Kristalle, nach einer Fläche der Orthozone tafelig ausgebildete Kombinationen einer prismatischen mit drei Formen der Hemidomenzone. Gef. 58.20 SeO_2, Ber. 58.57 SeO_2. MUTHMANN u. SCHÄFER (*Ber.* **26**, 1013). (Vgl. S. 131.)

E. *Rubidiumselenbromid.* Rb_2SeBr_6. — Man gibt zu einer wss. Lsg. von RbBr Selen und Br und verdunstet bei mäßiger Wasserbadtemperatur. Rote reguläre Kristalle, Kombinationen von Würfel und Oktaeder. Farblos in W. löslich, schwerer als das entsprechende Kaliumsalz. LENHER (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 570). (Vgl. S. 131).

			LENHER.
2Rb	170.86	23.43	—
Se	79.3	10.82	10.74; 10.80
6Br	479.70	65.75	65.88
Rb_2SeBr_6	729.86	100.00	

F. *Rubidiumselenattrijodat.* $2Rb_2O,3J_2O_5,2SeO_3,5H_2O$. — Aus Lösungen von 7 Mol. Selensäure, 1 Mol. HJO_3 und 4 Mol. RbOH. Auch aus Lsgg. von 8 Mol. SeO_3, 1 Mol. HJO_3 und 6 Mol. RbOH. — Farblose, kleine, dicke, zuweilen kurz prismatische, sehr gut ausgebildete Kristalle. Luftbeständig; verwittert nicht über H_2SO_4. Wird beim Uebergießen mit W. zuerst trübe und löst sich dann. — Ein Rubidiumselenatmonojodat konnte nicht erhalten werden. — WEINLAND u. BARTTHLINGK (*Ber.* **36**, (1903), 1401).

		WEINLAND u. BARTTHLINGK.
$3J_2O_5$	58.24	58.43
$2SeO_3$	14.78	15.01
$2Rb_2O$	21.74	21.90
$5H_2O$	5.24	—
$2Rb_2O,3J_2O_5,2SeO_3,5H_2O$	100.00	

Rubidium und Phosphor.

A. *Phosphorrubidium.* — Entsteht durch Einw. von geschmolzenem P auf Rubidiumhydrid. Entwickelt mit Wasser Phosphorwasserstoff. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 587).

B. *Orthophosphorsaures Rubidium.* — a) *Trirubidiumphosphat.* $Rb_3PO_4,4H_2O$. — Kristallisiert aus einer Mischung von 2 Mol. Phosphorsäure und 3 Mol. Rb_2CO_3 beim Stehen über H_2SO_4. Undeutlich ausgebildete, farblose, kurze, derbe Prismen; ungemein hygroskopisch. Die wss. Lsg. reagiert alkalisch. Alkohol fällt daraus das Salz als Sirup. v. BERG (*Ber.* **34**, 4182).

		v. BERG.
$3Rb_2O$	66.16	66.77
P_2O_5	16.80	16.49
$8H_2O$	17.03	17.08
$Rb_3PO_4,4H_2O$	99.99	100.34

b) *Dirubidiumphosphat.* Rb_2HPO_4. — Eine konz. Lsg. von berechneten Mengen RbOH und H_3PO_4 wird mit konz. wss. NH_3 im Ueberschuß versetzt; das hierbei ausfallende (nicht näher untersuchte) Ammoniumrubidiumphosphat verliert im Vakuum über H_2SO_4 sämtliches NH_3. Farblose, undeutlich ausgebildete, etwas hygroskopische Kristallkörnchen; sll. in W. mit alkal. Rk.; unl. in Alkohol. v. BERG.

		v. BERG.
$2Rb_2O$	65.53	65.31
P_2O_5	24.96	24.53
$3H_2O$	9.49	9.67
Rb_2HPO_4,H_2O	99.98	99.51

c) *Monorubidiumphosphat.* RbH_2PO_4. — Eine Mischung äquimolekularer Mengen von RbOH und H_3PO_4 wird bis zur begin[illegible] [illegible]tallisation ein-

geengt und dann über H_2SO_4 verdunstet. Große, gut ausgebildete, farblose, vierseitige Prismen; sll. in W. mit saurer Rk.; durch A. als voluminöser, weißer, kristallinischer Nd. fällbar. v. BERG.

		v. BERG.
Rb_2O	51.15	51.27
P_2O_5	38.96	39.04
$2H_2O$	9.87	9.79
RbH_2PO_4	99.98	100.10

C. *Rubidiumselenatmonophosphat.* $2Rb_2O,P_2O_5,2SeO_3,3H_2O$. — Ganz analog dem entsprechenden Kaliumsalz. Vgl. S. 146. WEINLAND u. BARTTHLINGK (*Ber.* **36**, (1903) 1402).

		WEINLAND u. BARTTHLINGK.
P_2O_5	17.24	17.42
$2SeO_3$	30.86	30.64
$2Rb_2O$	45.35	45.41
$3H_2O$	6.55	—
$2Rb_2O,P_2O_5,2SeO_3,3H_2O$	100.00	

D. *Monorubidiummonofluorphosphat.* $P(OH)_2.(ORb).Fl$. — Darstellung ganz analog dem entsprechenden Kaliumsalz, dem es durchaus ähnelt. Vgl. S. 187. Beobachtet: (100), (001), (101), (110), (010), (210)(?). WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 47).

		WEINLAND u. ALFA. I.	II.
P	15.38	15.3	15.4
Rb	42.20	42.5	—
Fl	9.37	8.1	9.4
H_2O	13.35	13.9	13.8
O	19.75	20.2 (a. d. Diff.)	—
$P(OH)_2(ORb)Fl$	100.00	100.00	

E. *Pyrophosphorsaures Rubidium.* $Rb_4P_2O_7$. — Das Salz B b) spaltet beim Erhitzen W. ab. Weiße, sehr hygroskopische Schmelze von neutraler Reaktion. v. BERG.

		v. BERG.
$2Rb_2O$	72.41	72.66
P_2O_5	27.59	27.63
$Rb_4P_2O_7$	100.00	100.29

F. *Metaphosphorsaures Rubidium.* $RbPO_3$. — Das Salz B c) verliert beim Glühen W. ohne zu schmelzen. Weißes Pulver, in W. mit neutraler Rk. löslich. v. BERG.

		v. BERG.
Rb_2O	56.76	56.62
P_2O_5	43.27	43.37
$RbPO_3$	100.03	99.99

Rubidium und Bor.

A. *Metaborsaures Rubidium.* α) *Wasserfrei.* — Durch Versetzen einer alkohol. Lsg. von RbOH mit einer ebensolchen von überschüssiger Borsäure. Feiner kristallinischer Nd., enthält Kristallalkohol. REISCHLE (*Z. anorg. Chem.* **4**. 173).

			REISCHLE.
Rb_2O	186	57.06	56.96
$2B_2O_3$	140	42.94	—
$Rb_2O,2B_2O_3$	326	100.00	

β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch Auflösen von 2 Mol. Borsäure und 1 Mol Rubidiumkarbonat in sd. W. werden beim Erkalten kleine glänzende

Kristalle des rhombischen Systems erhalten. Es sind sechsseitige Tafeln der Kombination ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, 0P. — ∞P : ∞P = 98° (appr.); ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 131°4'. Luftbeständig. Von laugenhaftem Geschmack. Reissig. Reischle.

			Reissig.	Reischle.
Rb_2O	186	42.85	42.88	42.78
$2B_2O_3$	140	32.26	—	32.53
$6H_2O$	108	24.89	24.28	24.69
$Rb_2O,2B_2O_3,6H_2O$	434	100.00		100.00

B. *Rubidiumperborat.* $RbBO_3,H_2O$. — 1) 100 g Rb_2SO_4 werden mittels $Ba(OH_2)$ in RbOH verwandelt, die Lsg. auf 230 ccm gebracht, und darin unter gelindem Erwärmen 45 g feste Borsäure aufgelöst. Zu der lauwarmen Lsg. werden dann 75 bis 80 ccm H_2O_2 von 30 % zugesetzt und nach einiger Zeit mit ca. 500 ccm Alkohol ein Oel ausgefällt, welches nochmals in W. gelöst und wieder gefällt wird. Bei längerem Stehenlassen unter öfterem Umrühren erstarrt der Nd. und wird durch Auswaschen mit A. und Ae. gereinigt. — 2) 20 g RbOH in 40 ccm W. werden mit 12 g Borsäure in der Wärme versetzt und nach dem Abkühlen 110 ccm H_2O_2 von 6 % hinzugefügt. Nach einiger Zeit wird mit dem gleichen Vol. A. von 96 % gefällt, worauf das auffallende Oel zum Erstarren gebracht werden kann. — Eigenschaften wie die des Na-Salzes. Christensen (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1904**, Nr. 6).

		Christensen.
Rb	52.59	53.26
BO_2	26.41	29.50
Disp.O	9.86	10.56
H_2O	11.14	9,86
$RbBO_3,H_2O$	100.00	103.18

C. *Rubidiumborofluorid.* $RbBFl_4$. — 100 T. Wasser lösen bei 20° 0.55 T., bei 100° 1.0 T. Godeffroy (*Ber.* **9**, 1363).

Rubidium und Kohlenstoff.

A. *Acetylenrubidium, Rubidiumkarbid.* Rb_2C_2. — Man erhitzt Rubidiumacetylid-Acetylen im Vakuum rasch auf 300°. — Das Rubidiumkarbid wird von O in der Kälte nicht angegriffen, es verbrennt in Fl, Cl, Br und Joddampf, flüssigem S, gelinde erwärmtem P, As, Si und B. Reduziert PbO bei 200° mit Feuererscheinung und Explosion, ebenso, jedoch weniger heftig, CuO. Fe_2O_3 und Cr_2O_3 werden gegen 400° unter starker Wärmeentwicklung gleichfalls reduziert. CO_2, SO_2 und NO wirken in der Kälte nicht, in der Wärme unter Feuererscheinung ein. Bei dunkler Rotglut zersetzt sich das Karbid unter Ausscheidung von amorphem Kohlenstoff. Es zersetzt W. ohne Entzündung unter lebhafter Entwicklung von C_2H_2. HCl ruft dagegen, selbst verdünnt, Entzündung, und HNO_3 bei Anwendung von viel Karbid, Explosion hervor. Vermischt man das Karbid mit Calcium und erhitzt im Vakuum, so destilliert metallisches Rubidium. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 1221).

			Moissan. 1.	Moissan. 2.
2Rb	170.4	87.67	87.12	87.61
2C	24	12.32	12.87	12.38
Rb_2C_2	194.4	99.99	99.99	99.99

B. *Rubidiumacetylid-Acetylen.* Rb_2C_2,C_2H_2. — Man leitet in die blaue Lsg. von Ammoniakrubidium in flüssigem NH_3 einen Strom v[illegible] und erhält so eine Lsg. des Acetylid-A[illegible]

durchsichtige, sehr hygroskopische Kristalle, welche unter 300° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Sie schwimmen ohne Reaktion auf CCl_4 und sinken in Ae. unter. Fl, Cl, Br und Joddampf reagieren bei gewöhnlicher Temperatur unter Entzündung. Trockene Luft reagiert nicht, etwas erwärmter O, geschmolzener S, P, und As rufen lebhafte Feuererscheinung hervor. Amorphes Si und B werden gegen 350° nicht angegriffen, PbO_2, CuO und MnO_2 werden bei dieser Temperatur unter starker Feuererscheinung reduziert, ersteres mit explosionsartiger Heftigkeit. CO_2 reagiert in der Kälte nicht, bei einigem Erwärmen mit lebhaftem Glanz. Schwefelsäuremonohydrat zersetzt mit helleuchtender Flamme; auf wäßrige HCl geworfen entzünden sich die Kristalle und schwimmen lebhaft umher. Beim Erhitzen im Vakuum entsteht reines Rb_2C_2. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 1219).

			MOISSAN.				
			1.	2.	3.	4.	5.
2Rb	170.4	77.35	76.28	76.59	77.92	77.96	77.97
4C	48	21.73	22.77	22.46	21.29	21.19	21.18
2H	2	0.90	—	—	—	—	—
C_2Rb_2,C_2H_2	220.4	99.98					

C. *Kohlensaures Rubidium.* a) Rb_2CO_3. — 1. Durch Glühen von Rubidiumoxalat. STOLBA (*Ber. böhm. Ges. d. Wiss.* 1877, Heft 6). — 2. Man fällt Rb_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$, verdampft das Filtrat mit Ammoniumkarbonat zur Trocknis und löst in W. Die Lsg. setzt beim Verdunsten undeutliche Kristalle von wasserhaltigem Karbonat ab, welche bei stärkerem Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzen und das wasserfreie Salz als poröse sandige Masse zurücklassen. BUNSEN. — 3. Oder man verwandelt RbCl durch Erhitzen mit HNO_3 in das Nitrat, erhitzt letzteres mit überschüssiger Oxalsäure, der man zuletzt einen Kristall Weinsäure zusetzt, und zieht mit W. aus. GRANDEAU. — Schmilzt in der Rotglühhitze, BUNSEN; bei 837° CARNELLY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, 125) ohne CO_2 zu verlieren und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen undurchsichtigen Kristallmasse. Ist im Wasserstoffstrom bei Rotglut sehr flüchtig, wird aber teilweise in Oxyd verwandelt. DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 730). Erhitzt man Gemische von 1 Mol. Rubidiumkarbonat mit 3 At. Magnesium, am besten im Wasserstoffstrom, so findet unter Erglühen Reduktion zu metallischem Rubidium statt. WINKLER (*Ber.* **23**, 51).

Verliert beim Erhitzen im Vakuum CO_2, Dissoziationsdruck von Rubidiumkarbonat im Vakuum:

Temp. in °:	690	740	830	870	900	990	1020	1080
Druck in mm:	0	2	6	8	10	18	20	33

Wird das Vakuum aufrecht erhalten, so erfolgt völlige Zersetzung. LEBEAU (*Compt. rend.* **137**, 1256). — Sehr zerfließlich, erhitzt sich mit Wasser und löst sich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. 100 T. absoluter Alkohol lösen 0.74 T. Rubidiumkarbonat.

b) $RbHCO_3$. — Man verdunstet die mit CO_2 übersättigte Lsg. von a) neben H_2SO_4. — Glasglänzende luftbeständige Säulen von schwachalkal. Rk. und salpeterartig kühlendem, nicht kaustischem Geschmack. In W. ll. Die Lsg. verliert beim Kochen CO_2. BUNSEN.

	a)		BUNSEN.		b)		BUNSEN.
Rb_2O	186.8	80.93	81.22	Rb_2O	186.8	63.79	63.72
CO_2	44	19.07	18.78	$2CO_2$	88	30.06	
				H_2O	18	6.15	
Rb_2CO_3	230.8	100.00	100.00	$RbHCO_3$	292.8	100.00	

D. *Ueberkohlensaures Rubidium, Rubidiumperkarbonat.* $Rb_2C_2O_6$. — elektrolysiert eine konz. Lsg. von Rb_2CO_3 unter ähnlichen Be-

wie zur Darstellung des Kaliumperkarbonats (s. S. 164). Weißes, äußerst hygroskopisches Pulver. CONSTAM u. HANSEN (*Z. Elektrochem.* **3**, 144).

E. *Essigsaures Rubidium.* $RbC_2H_3O_2$. — Aus Rb_2CO_3 und Essigsäure perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 234).

			GRANDEAU.
$2C_2H_3O_2$	102.0	37.4	36.9
Rb_2O	186.8	62.6	63.1
$RbC_2H_3O_2$	288.8	100.0	100.0

F. *Oxalsaures Rubidium.* a) *Neutrales.* $Rb_2C_2O_4,H_2O$. — Kristallisiert bei langsamer Verdunstung einer kaltgesättigten Lsg. in schlecht ausgebildeten, glanzlosen Kristallen. Langprismatisch, isomorph mit dem Kaliumsalz. Beobachtete Flächen: P, ∞P$\bar{\infty}$ P'$\bar{\infty}$, 0P. Gemessen: (Bezeichnung analog der des Kaliumsalzes in RAMMELSBERG's *Krist. Chem.* I. 158.) c : e = 127°; b : d = 126°; b : g = 54°; d : e = 73°; d : c = 61°; c : a = 129°; a : b = 130°; c : g = 119°; e : q = 119°; e : g = 107°; o : g = 107°; a : e = 113.5°; a : d = 112°; o : b = 127°, alles approximativ. PICCARD (*J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 457). GRANDEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 229).

	Entwässert.		GRANDEAU.
C_2O_3	72.0	27.8	28.3
Rb_2O	186.8	72.2	72.2
$Rb_2C_2O_4$	258.8	100.0	100.0

b) *Saures.* α) $RbHC_2O_4$. — 1. Aus Lsgg. berechneter Mengen von a) und Oxalsäure. — 2. Durch Kochen von Rb_2CO_3 mit überschüssiger Oxalsäure. — Klinorhombisch, isomorph mit dem Kaliumsalz. Durch Vorherrschen der Prismenflächen und Kürze der Klinodiagonale flach zusammengedrückt. Beobachtete Flächen: ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, 2P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$, 0P, Gemessen: p : p an a = 152°30', an b = 27°30'; p : b = 103°30'; q : q an c = 122° appr. q : c = 151°15'; q^2 : c = 132°15'; q^2 : b = 137°45'; q^2 : q = 161°0'. Alles mehr oder weniger approximativ. PICCARD (*J. prakt. Chem.* **86**, 458).

			GRANDEAU.
$2C_2O_3$	144.0	41.3	41.9
Rb_2O	186.8	53.5	53.4
H_2O	18.0	5.2	4.7
$RbHC_2O_4$	348.8	100.0	100.0

β) $RbHC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$. — 1. Durch Verdunsten einer Lsg. von α) in HNO_3. GRANDEAU. — 2. Aus der heißen Lösung des Rubidiumphosphats in einer genügenden Menge von Oxalsäure beim Erkalten. — 3. Man läßt 100 g Rubidiumalaun, 72.6 g krist. Oxalsäure und 170 ccm W. bei Siedhitze aufeinander einwirken. STOLBA (*Ber. d. böhm. Ges. d. Wissensch.* **1877**, Heft 6; *J. B.* **1877**, 242). — Infolge seiner Schwerlöslichkeit in k. W. leicht umkristallisierbar. — Bei langsamem Verdunsten durchsichtige, flächenreiche, schön prismatische Kristalle, scheinbar ähnlich der Kaliumverbindung, triklin. Beim Erkalten der heißen konz. Lsg. durchscheinende, blätterige, vielfach verwachsene Kristallaggregate; verwittern nicht merklich an der Luft, werden bei 100° milchweiß. Spez. Gew. bei 18° = 2.1246. Löst sich bei 21° in 47 T. W., in der Siedhitze sehr leicht, in A. wenig. — Spez. Gew. der gesättigten wss. Lsg. bei 21° 1.0111. — Geht beim Glühen in Karbonat über. STOLBA.

G. *Weinsaures Rubidium.* a) *Traubensaures.* α) *Neutrales.* — Rhombisch. Spez. Gew. 2.640. Spitze Rhomboeder von 77°50' Seitenkante. a : b : c = 0.577 : 1 : 0.341. Beobachtete Flächen: {061}, {010}, berechnet (061) : (010) = 26°3'. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 53; *Z. Krist.* **10**, (1885) 624). — Bei 40.41° (corr.) findet Umwandlung in d- und r-weinsaures Salz statt. Löslichkeit von d- und r-Tartrat und Racematgemischen: VAN'T HOFF u. MÜLLER (*Ber.* **31**, (1898) 2206). —

ures. — a : b : c = 1 : 0.7205 : 0.6816. α = 87°55'; β =

103°50'; γ = 90°22'. Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (110), (1$\bar{1}$0), (1$\bar{1}\bar{1}$), (111). Meist Zwillinge. Spez. Gew. 2.282. WYROUBOFF (*Bull. soc. min. franç.* **6**, (1883), 311; *Z. Krist.* **10**, (1885) 648).

b) *Rechtsweinsaures.* α) *Neutrales.* — Rhombisch. Drillinge, scheinbar hexagonale Pyramiden mit rhomboedrischer Ausbildung. Beobachtete Flächen (031), (061), (010). Gemessen: (061) : (010) = 25°20'; (061) : (0$\overline{61}$), = 53°45'; (031) : (010) = *43°29'; berechnet (031) : (0$\overline{31}$) = 52°35'. Spez. Gew. 2.692. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 53; *Z. Krist.* **10**, (1885) 624). Spez. Gew. 2.658. PRIBRAM u. GLÜCKSMANN (*Monatsh.* **9**, (1898) 170). Optische Drehung:

Salz in 100 Gew. T. Lös.:	64.49	59.56	54.05	49.43	40.03	29.84	20.26	10.25	5.11	1.57
$[\alpha]_D^{20}$:	23.47	23.17	22.85	22.47	21.91	21.35	20.73	20.15	19.98	19.54.

Daraus ergibt sich $[\alpha]_D^{20}$ = 25.628—0.06123 g. RIMBACH (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 671).

Spez. Gew. der Lösung bei 20°/4°: PRIBRAM u. GLÜCKSMANN (*Monatsh.* **8**, (1897) 510).

% Salz:	64.49	59.56	54.05	49.43	40.03	29.84	20.26	10.2510
Spez. Gew.:	1.7379	1.6552	1.5696	1.4990	1.3743	1.2583	1.1635	1.07663

% Salz:	8.5655	6.1771	5.1379	3.2380	1.5296	0.5266
Spez. Gew.:	1.06338	1.04477	1.03662	1.02230	1.00951	1.00202.

Löslich in 0.5 T. Wasser. RIMBACH.

Leitfähigkeit: v =	50	100	200	400
μ =	97.5	101.1	112.8	114.1 RIMBACH.

β) *Saures.* $RbHC_4H_4O_6$. — Kristallisiert aus heißen Lösungen in farblosen, durchscheinenden, platten Prismen, oft 1/2 Zoll lang. Bei gewöhnlicher Temp. und bei 100° unveränderlich. 1 T. löst sich in 8.5 T. siedendem und in 84.57 T. W. von 25°. ALLEN (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 367; *Z. analyt. Chem.* **2**, 70). Rhombisch. Beobachtete Flächen: ∞P∞, ∞P̆∞, ∞P̆, ∞P, $+\frac{P}{2}$, $-\frac{P}{2}$. a : b : c = 0.695 : 1 : 0.726. P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt 103°40, im brachydiagonalen 126°43', im basischen 99°34'. COOKE (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **37**, 70; *J. B.* **1864**, 390). v. LANG (*Ber. Wiener Akad.* **55**, [2] 421).

c) *Mesoweinsaures Rubidium.* α) *Neutrales.* $Rb_2C_4H_4O_6,H_2O$. — a : b : c = 1.1.678 : 0.5892. α = 89°43'; β = 89°58'; γ = 89°14'. Beobachtete Formen: (100), (010), (1$\bar{1}$0), (110), (011), (0$\bar{1}$1), (031), ($\bar{1}$01). Spez. Gew. 2.584. WYROUBOFF *Bull. soc. min. franç.* 6, (1883) 311; *Z. Krist.* **10**, (1885) 648).

β) *Saures.* $RbHC_4H_4O_6,{}^1/_2H_2O$. Spez. Gew. 2.399. a : b : c = 1 : 1.3823 : 0.7901. α = 73°48'; β = 101°12'; γ = 93°14'. WYROUBOFF.

Fritz Ephraim.

CÄSIUM.

Literatur, *Geschichte* u. *Vorkommen* s. beim Rubidium (S. 188). Findet sich als wesentlicher Bestandteil im Pollux von Elba, einem Cäsium-Aluminium-Silikat, welches 34.07 % Cs_2O enthält. Pisani (*Compt. rend.* **58**, 714; *J. B.* **1864**, 849). Der amerikanische Pollux enthält nur 13 % Cs_2O, ist aber weniger selten. Chabrié (*Compt. rend.* **152**, 678).

Nur Cs, nicht zugleich Rb wurde nachgewiesen im Mineralwasser von Frankenhausen, Kromayer (*Arch. Pharm.* [2] **94**, 219; *J. B.* **1863**, 890); von Monte-Catino in Toskana, Silvestri (*J. Pharm.* [3] **45**, 107; *J. B.* **1863**, 898); in einer heißen Quelle von Wheal Clifford, einer Kupfermine in Cornwall, W. A. Miller (*Chem. N.* **10**, 181; *J. B.* **1864**, 892); 1 l dieses W. enthält 1.71 mgr CsCl. Th. Yorke (*J. Chem. Soc.* [2] **10**, 273; *Bull. soc. chim.* [2] **18**, 220). Das Cäsium wurde in Pflanzen oder Pflanzenprodukten seltener nachgewiesen; in den aus Rübenmelasse dargestellten Salzen fand Grandeau eine Spur Cs, so wenig, daß es erst beim Auskochen großer Mengen des aus diesen Salzen gewonnenen Rb_2CO_3 mit abs. A. sich zeigte. — Vorkommen in der Rübenasche vgl. auch Lippmann (*Ber.* **21**, (1888) 3492); in Seetang und Meerwasser, Sonstadt (*Chem. N.* **22**, 2540). — Cäsiumverbindungen vermögen bei Abwesenheit von Kaliumsalzen die Vegetation nicht zu erhalten und wirken auf die Pflanzen als Gift. Lucanus (*Landwirtsch. Versuchst.* **7**, 363; **8**, 128).

A. *Darstellung von Cäsiumverbindungen.* — Vgl. S. 189. Geeignete Materialien, um außer Rb-Verbindungen auch solche des Cs zu gewinnen, sind der amerikanische Pollux und der Staßfurter Karnallit. Zum Aufschluß von Pollux pulvert man denselben äußerst fein, siebt ihn durch ein Sieb von 0.2 mm Maschenweite, und löst ihn durch Kochen mit der 100fachen Menge HFl. Chabrié (*Compt. rend.* **133**, 295). — Zur Isolierung geringer Mengen von Cs empfiehlt sich die bei Rb beschriebene Methode von Wells (S. 192), welche über das Doppelchlorid mit vierwertigem Pb führt. — Zur Gewinnung größerer Mengen reinen Cs-Salzes verfährt man, ähnlich wie dies bereits Cossa (*Att. dei Linc.* S. III, Vol. 2) tat, am besten in der Weise, daß man die Cs enthaltende Lsg. so lange mit einer salzsauren Lsg. von $SbCl_3$ versetzt, als noch ein Nd. entsteht; die verwendete HCl kann so verdünnt gewählt werden, daß sie beim Filtrieren das Papier nicht zerfrißt. Im Filtrat können die letzten Reste des Cs noch in der bei Rb beschriebenen Weise durch eine Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ (2—3 g im Liter W.) gewonnen werden. Das Cäsium-Antimondoppelchlorid wird mit verd. HCl gewaschen und dann mit kochendem, verdünntem NH_3 zersetzt, Sb_2O_3 abfiltriert, und die geringe Menge Sb, welche mit in Lösung gegangen ist, mit H_2S ausgefällt, nachdem die Lösung so lange eingedampft ist, bis sie etwas sauer reagiert. Da das Abrauchen von NH_4Cl schwer vonstatten geht, während sich NH_4NO_3 viel leichter verflüchtigt, so wird der zur Trocknis gedampfte Rückstand so lange mit konz. HNO_3 eingedampft, bis er völlig in Nitrat verwandelt ist und dieses dann so lange erhitzt, bis normales $CsNO_3$ zurückbleibt. Das letztere kann sehr bequem umkristallisiert werden. Zur Ueberführung in Karbonat vermischt man es dann mit der doppelten

Menge reiner Oxalsäure, gibt etwas W. hinzu, dampft zur Trocknis und schmilzt den Rückstand im Platintiegel. — Will man absolut reines Cs darstellen, so löst man das Nitrat in 10 T. HCl 1 : 1, und gibt bei Siedetemperatur die für $CsCl_2J$ ber. Menge Jod zu; beim Abkühlen scheidet sich dann das Salz $CsCl_2J$ aus, das aus HCl 1 : 1 noch zweimal umkristallisiert wird. Dasselbe geht durch Erhitzen nicht ganz bis zum Schmelzen in reinstes CsCl über. Vgl. S. 226. WELLS (*Americ. Chem. J.* **26**, 265).

B. *Darstellung des Metalls.* — 1. Aus Cs_2CO_3 und Mg nach der Methode von GRAEFE u. ECKARDT wie Rb. (Vgl. S. 194.) Die Reduktion geht hier noch leichter von statten. (*Z. anorg. Chem.* **22**, 158). Ebenso aus CsOH und Mg. BEKETOFF u. SCHERBATSCHEFF (*Bull. Akad. Petersb.* [5] **1**, 61). Man erhitzt CsOH mit Mg-Pulver unter Durchleiten von H in einem eisernen Rohr auf Rotglut. Ausbeute fast gleich der theoretischen. ERDMANN u. MENKE (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, 259). — 2. Aus CsOH und Al nach der Methode von BEKETOFF wie Rb. (*Bull. Akad. Petersb.* **34**, 169.) — 3. Man elektrolysiert eine Mischung von 4 T. CsCN und 1 T. $Ba(CN)_2$ gerade bei der Temp. ihres Schmelzpunktes unter Verwendung von Aluminiumpolen. Das entstehende Metall wird unter Petroleum, ev. nach Erwärmen, durch Leinen filtriert. SETTERBERG (*Ann.* **211**, 112). — 4. Durch Zersetzung von Ammoniakcäsium (vgl. S. 219). MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 1177).

Eigenschaften. — Silberweiß mit einem Stich ins gelbe. Nach 4. in kleinen glänzenden Kristallen. Behält unter Paraffin seinen Metallglanz, erhitzt sich an der Luft unter Oxydation, schmilzt und entzündet sich; auf W. schwimmt es unter starker H-Entwicklung und brennt sofort mit rotvioletter Flamme. SETTERBERG. GRAEFE u. ECKARDT (*Z. anorg. Chem.* **22**, 159). — Dehnbar, bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich. — Schmp. 26—27°. Zeigt beim Schmelzen erst eine breiige Beschaffenheit. SETTERBERG (*Ann.* **211**, 115). Erstarrungspunkt: 26.37°. — Dichte 1.88 SETTERBERG. 1.8273 (als Mittel von 5 Bestimmungen) bei 40°, 1.836 bei 27°, 1.886 bei 36° GRAEFE u. ECKARDT. 2.366 BEKETOFF u. SCHERBATSCHEFF (*Bull. Akad. Petersb.* [5] **1**, 61); 2.40003 bei Anwendung größerer Mengen (ca. 5 g), MENKE (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, 420). — Leitfähigkeit: 3.63 bei 27°, bezogen auf Quecksilber = 1.5. — Spez. Wärme: 0.04817; Atomwärme: 6.406. Schmelzwärme für 1 g Cs: 3.37 cal. — 1 ccm geschmolzenes Cs kontrahiert sich beim Erstarren um 0.02627 ccm, d. h. um 2.627 %. Ausdehnungskoeffizient: 0.0003948 pro 1° Temperaturzunahme. ECKARDT u. GRAEFE (*Z. anorg. Chem.* **23**, 378). Volumzunahme von 1 g Cs beim Schmelzen 0.01393 ccm. ECKARDT (*Wiedem. Ann.* [4] **1**, 790).

Atomvolumen 74 ber. aus D = 1.88 (größtes aller Elemente) BEKETOFF (*Bull. Akad. Petersb.* **34**, 171); Atomvol. 55.3, ber. aus D. 2.40003 MENKE. Berechnet aus D. 2.366 = 56. BEKETOFF u. SCHERBATSCHEFF. — Reaktionswärme gegen Wasser 50 bis 52 Kal. BEKETOFF. — Das Cäsiumamalgam verhält sich dem Kalium-, Natrium- und dem Rubidiumamalgam gegenüber positiv elektrisch und ist also der elektropositiveste aller bekannten Körper.

Das Cäsium ist *einwertig*, gegen Halogene vielleicht drei- und fünfwertig.

Atomgewichtsbestimmungen resp. Berechnungen.

Bez. auf O = 16	Beobachtet resp. berechnet von:	Durch Anal. von:
133.036	JOHNSON u. ALLEN (Ag = 107.94; Cl = 35.46) *Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **35**, (1863) 94; *J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 154)	CsCl
132.661	BUNSEN, desgl.	CsCl
131.557	GODEFFROY (*Ann.* **181**, 186; **182**, 165)	CsCl
133.0	MEERER (*Chem. N.* **8**, 18)	CsCl

Bez. auf 0 = 16		Durch Anal. von:
132.70	MEYER u. SEUBERT, Atomgew. der Elem. Leipzig 1883	be-
132.58	CLARKE	rechnet
132.8	VAN DER PLAATS (*Agenda du Chimiste* 1896)	
132.879	RICHARDS u. ARCHIBALD (Mittel v. 42 Anal.) (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 353)	CsCl, CsBr, $CsNO_3$
132.9	Internation. At.-Gew. Kommission (*Ber.* 1905, Tafel)	

D. *Cäsiumsalze.* — Die Cs-Salze sind mit den K- und Rb-Salzen isomorph und gleichen den letzteren bis auf das Spektrum, und die in einigen Fällen abweichende Löslichkeit. Sie färben die Flamme violett, etwas rötlicher als die Rubidiumsalze.

Genauere Messungen des *Cäsiumspektrums* wurden ausgeführt von KAISER u. RUNGE, LECOCQ DE BOISBAUDRAN und besonders von RAMAGE (*Proc. Roy. Soc.* **70**, 303), dessen Resultate in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl im Vakuum.	Intensität	Wellenlänge	Schwingungszahl im Vakuum.	Intensität
6984	14314	6	03.1	18166.2	3
74	335	9	5466.1	18289.2	4
6869	554	2	14.4	463.8	1
29	639	2	07.5	487.3	1
6722	873	9	5351	682	1
6630	15079	2	41.15	717.0	3
6590	171	8	04	848	<1
6472	447	2	5256.96	19016.8	1
33	540	2	5209 (?)	192	≦1
6354	733	8	5199	228	≦1
6217.6	16078.7	2	54	396	≦1
13.33	89.7	8	4593.30	21764.8	8
6034.43	16566.7	4	55.46	945.6	10
10.59	16632.4	8	3888.75	25707.9	2
5847.86	17095.6	2	76.31	790.4	4
45.31	102.7	8	3617.49	27635.7	<1
39.33	120.2	2	11.70	680.0	2
5746.37	397.2	1	3477.25	28750.3	1
5664.14	649.7	7	3398.40	29417.3	1
35.44	739.6	5	48.72	853.7	≦1
5574.4	933.9	1	3314	30166	≦1
68.9	951.6	1	3287	414	≦1

Cs_2CO_3 ist in abs. A. löslich. Cs_2PtCl_6 ist schwieriger l. in W. als Rb_2PtCl_6, das Cäsiumhydrotartrat leichter l. als das Rubidiumsalz, das neutrale Cäsiumtartrat ist zerfließlich. 100 T. W. lösen bei 0° 0.024, bei 40° 0.142, bei 100° 0.377 T. Cs_2PtCl_6. BUNSEN. 100 T. W. lösen bei 25° 9.71, 100 T. kochendes W. 98.04 T. Cäsiumhydrotartrat. ALLEN. Auch der Cäsiumalaun ist schwieriger löslich als K- und Rb-Alaun. s. S. 193.

Cäsiumsalze geben im Gegensatz zu anderen Alkalisalzen Ndd. mit konz. salzsauren Lsgg. von $FeCl_3$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, besonders aber mit $SnCl_4$ (STOLBA) und $SbCl_3$. GODEFFROY (*Ber.* **7**, 375; **8**, 9). Stark angesäuerte Phosphormolybdänsäure fällt die Cs-Salze wie die K- oder Rb-Salze. DEBRAY (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 369; *J. B.* **1868**, 223). Das empfindlichste Reagens auf Cs-Verbindungen soll Silicomolybdänsäure sein. PARMENTIER (*Compt. rend.* **94**, 213).

Geschwindigkeit der Cs-Jonen bei 25°: 73.6 BREDIG (*Z. physik. Chem.* 13,

191); 78.2 (aus Perchlorat), 79.3 (aus Chlorid) Baur (*Z. physik. Chem.* **18.** 184). Refraktionsäquivalent für $\lambda\infty$: 18.84. (Kanonnikoff (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, [1] 119; *Ber.* **1884**, (Ref.) 157.)

Verbindungen des Cäsiums.

Cäsium und Wasserstoff.

Cäsiumhydrid. CsH. — Bildung ganz analog derjenigen von RbH (S. 196). Farblose, etwas abgeplattete, sehr prismatische Nadeln. Spez. Gew. 2.7. Die Eigenschaften entsprechen vollständig denen der Rb-Verbindung, zu erwähnen ist nur, daß die Cs-Verbindung etwas weniger flüchtig ist, daß der bei unvollständiger Reaktion mit HCl-Gas hinterbleibende Rückstand orangegelb gefärbt ist, und daß das Reaktionsprodukt mit As eine schön rote Farbe zeigt. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 587).

Moissan.

	H (0°, 760 mm) Bestimmt durch Erhitzen im Vakuum.	Cs, welches beim Erhitzen zurückblieb.	H, welcher theor. dem gef. Cs entspr. würde.
1.	32.7 ccm	0.406 g	34.4 cmm
2.	99.8 ccm	1.17 g	99.0 cmm.

Cäsium und Sauerstoff.

A. *Cäsiumoxyd.* Cs_2O. — Leitet man über metallisches Cs bei 60—90° die zur Bildung von Cs_2O berechnete Menge O und erhitzt dann auf 300° zur Vertreibung überschüssigen Metalls, so erhält man ein dunkel gefärbtes Oxyd. Bildungswärme 99.976 Kal. Beketoff (*Bull. Akad. Petersb.* (1894) **3**, 151). Die Reduktion durch H zu Metall vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temp. Beketoff (*Bull. Akad. Petersb.* (1894) **4**, 247).

B. *Cäsiumhydroxyd.* CsOH. — Wird wie das RbOH (S. 197) erhalten; gleicht diesem. Sehr zerfließlich, erhitzt sich mit W. heftig, die Lsg. wirkt kaustisch wie NaOH. Löst sich in A. zu einem Syrup. Bunsen. Spez. Gew. bei 4°: 4.0178. Molekularvolumen 37.3. Lösungswärme CsOH + aq (flüssig) = 15.876 Kal., d. h. größer als für jedes andere Hydroxyd. Neutralisationswärme in verd. HCl = 13.790 Kal. Beketoff (*Bull. Akad. Petersb.* **34**, 171). Wärmeentwicklung bei der Reaktion Cs + H_2O + aq = 51.563 Kal. Bildungswärme von CsOH = 86.063 Kal. Lösungswärme von Cs_2O in W. = 72.150 Kal. Beketoff (*Bull. Akad. Petersb.* (1894) **3**, 151).

Cäsium und Stickstoff.

A. *Cäsiumnitrid.* — Entsteht neben Cäsiumamid bei gelindem Erhitzen von Cäsiumhydrid im Stickstoffstrom. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 587).

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Cäsium.* CsN_3. — Durch Umsetzung von Cs_2SO_4 mit BaN_6. Kleine, undeutlich ausgebildete Kristalle von rechtwinkliger Begrenzung, einachsig, von starker negativer Doppelbrechung. Hygroskopisch, mit W. unter starker Kälteerzeugung zerfließlich. 100 T. W. lösen bei 0° 224.2 T.; bei 16° 307.4 T. 100 T. abs. A. lösen bei 16° 1.0366 T. des Salzes. In Ae. unl., Reaktion alkalisch, durch Kochen unveränderlich. Explodiert nicht durch Hämmern, verhält sich beim Erhitzen wie das K- und Rb-Salz. Schmilzt in der Kapillare bei 310 bis 318°, schäumt bei höherem Erhitzen und verpufft schwach, während Cs-Metall zurückbleibt. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* **58**, [2] 282). Auch Dennis u. Benedikt (*Z. anorg. Chem.* **17**, 20); *J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 225).

			Dennis u. Benedikt.	Curtius u. Rissom.
N	42	24.04	24.39	24.04
Cs	132.7	75.96	76.00	75.83
CsN_3	174.7	100.00	100.39	99.87

C. *Cäsiumamid.* $CsNH_2$. — Man läßt auf Cäsiumhydrid NH_3-Gas einwirken. Moissan (Compt. rend. **136**, 587). — 2. Entsteht neben Cäsiumnitrid, wenn CsH im N-Strom gelinde hitzt wird. Moissan.

D. *Cäsiumammonium, Ammoniakcäsium.* $CsNH_3$. — Man leitet über in nem U-Rohr befindliches Cs gasförmiges NH_3, indem man bei 40° be- innt und allmählich abkühlt, schließlich mit festem CO_2 in Aceton. Es ildet sich eine blaue Flüssigkeit mit braunrotem Glanze, welche zur Ver- eibung des überschüssigen NH_3 rasch wieder erwärmt wird. — $CsNH_3$ zer- etzt sich, sobald das überschüssige NH_3 vertrieben ist bei der Temp., bei elcher die Verflüchtigung beendet war und hinterläßt Cs-Metall in kleinen länzenden Kristallen. Das $CsNH_3$ besitzt die Farbe des Messings, ist ristallinisch, in flüssigem NH_3 leicht zu der erwähnten blauen Flüssigkeit isl. An der Luft verbrennt es mit sehr schönem Glanz. Die blaue mmoniaklösung absorbiert Acetylen unter Bildung von Cäsiumacetylid- cetylen. (Vgl. S. 231.) Moissan (*Compt. rend.* **136**, 1177, 1217).

		Moissan. 1.	2.
Cs	88.62	89.30	88.96
NH_3	11.37	10.69	11.03
$CsNH_3$	99.99	99.99	99.99

E. *Salpetersaures Cäsium.* — a) *Normales.* $CsNO_3$. — Kleine glas- länzende prismatische Kristalle des hexagonalen Systems, mit $RbNO_3$ omorph. Es wurden beobachtet ∞P, $\infty P2$, P, $^3/_4P$, P2, 0P. — P = 142°56′ (Polkanten), 8°58′ (Mittelkante); P2 : ∞P2 = 125°30′; P : P2 = 161°28′; P : $^3/_4$P = 172°14′; P2 : 0P 4°30′. Beobachtete und berechnete Winkel differieren bis 14′. Betrachtet man die an- enommene Grundform als die Deuteropyramide, so gibt die derselben entsprechende Proto- ramide, hemiedrisch genommen, ein Rhomboeder von 106°40′, welches also wieder wie im entsprechenden Rubidiumsalz, dem von Frankenheim gefundenen Rhomboeder des aliumnitrats (106°30′) entspricht und die Isomorphie dieser Salze beweist. Bunsen. Achsen- rhältnis a : b = 1 : 0.713. Retgers (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 597). — Schmilzt unter- alb Glühhitze zu einer dünnen Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen nter Abgabe von O in $CsNO_2$ übergeht, dann unter Aufnahme von W. sOH bildet. Schmeckt wie Salpeter. 100 T. W. von 3°2 lösen 10.58 T. sNO_3, abs. A. löst wenig. Bunsen. In h. W. leichter lösl. als in kaltem, ehr gut daraus umkristallisierbar. Wells (*Americ. Chem. J.* **26**, 268.) — pez. Gew. 3.687. Schmp. 414°. Richards u. Archibald (*Z. anorg. Chem.* **4**, 353).

			Bunsen.
Cs_2O	282	72.28	70.80
N_2O_5	108.1	27.72	29.20
$CsNO_3$	390.1	100.00	100.00

b) *Saures.* — α) $CsNO_3,HNO_3$. — Man sättigt HNO_3, D. 1.42, mit $CsNO_3$ i gelinder W. und kühlt ab. Dicke Massen, bestehend aus parallel an- eordneten scheinbar oktaedrischen, kleinen, farblosen, durchsichtigen Kri- tallen. An der Luft ziemlich, im geschlossenen Gefäß gänzlich beständig. chmp. 100°. Wells u. Metzger (*Americ. Chem. J.* **26**, 273).

		Wells u. Metzger. 1.	2.	3.	4.
HNO_3	24.42	24.23	24.13	—	24.28
$CsNO_3$	75.58	—	—	76.48	75.52
$CsNO_3,HNO_3$	100.00				99.80

β) $CsNO_3,2HNO_3$. — Man sättigt HNO_3, D. 1.50, mit $CsNO_3$ und kühlt

weit unter 0° ab. Bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständig. Schmp. 32—36°. Wells u. Metzger.

		Wells u. Metzger. 1.	2.	3.
$2HNO_3$	39.25	39.23	39.86	—
$CsNO_3$	60.75	—	—	61.82
$CsNO_3,2HNO_3$	100.00			

Cäsium und Schwefel.

A. *Schwefelcäsium.* — 1. Durch Einwirkung von geschmolzenem S auf CsH. — 2. Man läßt gasf. H_2S auf CsH einwirken. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 587).

B. *Hydroschwefligsaures Cäsium.* — Bildet sich, wenn man gasf. SO_2 unter vermindertem Druck auf CsH einwirken läßt. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 587).

C. *Schwefligsaures Cäsium.* a) *Neutrales.* Cs_2SO_3. — α) *Wasserfrei.* — Man löst 14 g Cs_2CO_3 in 400 ccm A. von 99 %, teilt die Lsg. in zwei Teile und sättigt den einen in der Siedehitze am Kühler mit SO_2. Dann gibt man zu der Flüssigkeit, in welcher sich $CsHSO_3$ ausgeschieden hat, die andere Hälfte der Lsg., destilliert rasch den A. ab und trocknet den Rückstand im Vakuum. Weiße, kristallisierte M., bei 100° in weniger als dem eigenen Gewicht W. lösl. Chabrié (*Compt. rend.* **133**, 296).

		Chabrié.
Cs_2O	81.90	81.32
SO_2	18.10	18.00
Cs_2SO_3	100.00	99.32

β) *Wasserhaltiges.* — Wird erhalten, wenn man wie bei α), aber statt in alkoholischer in wss. Lsg. arbeitet. Das so dargestellte Salz ist zwar schön kristallisiert, enthält aber trotz Umkristallisierens Sulfat. (ca. 11 %.) Der Wassergehalt beträgt bei dieser unreinen Verbindung 9.29 %. Chabrié.

b) *Saures.* $CsHSO_3$. — Darstellung s. bei a, α). Sehr weiße Kristalle. Sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich. Chabrié.

		Chabrié.
Cs	62.06	61.79
SO_2	37.45	37.23
$CsHSO_3$		

D. *Schwefelsaures Cäsium.* — a) *Neutrales.* Cs_2SO_4. — Kurze harte Säulen, undeutlich ausgebildet und meist zu Bündeln vereinigt. Luftbeständig, schmilzt bei beginnender Gelbglühhitze. 100 T. W. von —2° lösen 158.7 T. Bunsen, von 17—18° 163.5 T. Beim Sättigen vermehrt sich das Volum der Flüssigkeit um ein Viertel. Tutton (*J. Chem. Soc.* **65**, 628).

Spez. Gew. 4.2434 bei 20°/4°. Tutton. 4.250 bei 16°. Spring (*Bull. Akad. Belg.* **1904**, 290). Koeffizient der kubischen Ausdehnung 0.0051. Molekularvolumen 85.17. Tutton. Löst sich nicht in A. Bunsen. — Rhombisch. a : b : c = 0.5712 : 1 : 0.7531. Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (110), (130), (011), (021), (111), (112). (100) : (110) = 29°45'; (110) : (130) = 30°0'; (100) : (130) = 59°45'; (130) : (010) = 30°15'; (001) : (011) = 36°59'; (011) : (021) = 19°25'; (001) : (021) = 56°25'; (021) : (010) = 33°34'; (100) : (111) = 43°31'; (111) : (011) = 46°28'; (100) : (112) = (ber.) 58°19'; (112) : $(\bar{1}12)$ = (ber.) 63°22'; (010) : (111) = 65°31'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 48°57'; (010) : (112) = (ber.) 72°33; (112) : $(1\bar{1}2)$ = (ber.) 34°54'; (001) : (112) = 37°10'; (112) : (111) = 19°20'; (001) : (111) = 56°38'; (111) : (110) = 33°21'; (111) : $(11\bar{1})$ = 66°44'; (110) : $(1\bar{1}1)$ = 64°52'; $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{2}1)$ = 49°30'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}10)$ = 65°36'; (110) : $(1\bar{1}2)$ = (ber.) 72°7'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{1}1)$ = (ber.) 35°15'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}10)$ = 72°38'; (130) : (111) = 43°39'; (111) : $(1\bar{1}2)$ = (ber.) 46°1'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{2}1)$ = (ber.) 46°20'; (111) : $(0\bar{2}1)$ = 92°22'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}30)$ = 44°1'; (130) : (112) = (ber.) 58°25'; (112) : $(0\bar{1}1)$ = (ber.) 62°53'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}30)$ = 58°43'. Tutton. Optische etc. Eigenschaften: Tutton.

			BUNSEN.
Cs_2O	282	77.90	76.85
SO_3	80	22.10	23.15
Cs_2SO_4	362	100.00	100.00

b) *Saures.* $CsHSO_4$. — Beim Erhitzen von Cs_2CO_3 mit überschüssiger H_2SO_4 steigt während des Entweichens von H_2SO_4 die Temp. nahe bis zur Glühhitze. Das zurückbleibende saure Salz ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt und aus deren wss. Lsg. luftbeständige Prismen des rhombischen Systems anschießen. Sie bestehen aus dem Prisma ∞P, dem Brachypinakoid ∞P$\breve{\infty}$ und der Basis 0P. — ∞P : ∞P = 108°; ∞P : ∞P$\breve{\infty}$ = 126°. Reagiert und schmeckt stark sauer. Verliert bei starkem Erhitzen unter Aufschäumen H_2SO_4 und hinterläßt a). BUNSEN. — Spez. Gew. 3.352 bei 16°. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290). — Raucht man Cs-Salze mit H_2SO_4 ab, so wird bei 250—270° etwas mehr H_2SO_4 zurückgehalten, als der Formel Cs_2SO_4 entspricht, während bei 300° etwas zu viel H_2SO_4 abgegeben wird.

E. *Pyroschwefelsaures Cäsium.* $Cs_2S_2O_7$. — Durch Erhitzen von F) bis zur Rotglut. Das als Ausgangsmaterial verwandte Cs_2SO_4 vermehrte sich um 20.03 % resp. 20.94 %: Theor. 18.92 %. WEBER (*Ber.* **17**, 2500).

F. $Cs_2O,8SO_3$. — Darstellung wie bei $K_2O,8SO_3$ (S. 59). Leichter schmelzbar als dies, hält leichter SO_3 zurück. Ist anscheinend mit dem K-Salz isomorph. Cs_2SO_4 nahm um 58.88 % zu, statt theor. 60.75 %. WEBER (*Ber.* **17**, 2500).

G. *Perschwefelsaures Cäsium.* $Cs_2S_2O_8$. — Man elektrolysiert eine gekühlte Lösung von $^2/_3$ T. H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.35, und $^1/_3$ T. gesättigter Cs_2SO_4-Lsg. in einer geteilten Zelle. Anodenoberfläche 1.57 qcm 0.32 Amp., 6 Volt. Die Ausscheidung beginnt nach 15 Minuten. Weißer Nd., farblose Nadeln. 100 T. W. lösen bei 23° 8.71 oder 8.98 T. des Salzes. Gehalt an aktivem O: 3.31, bzw. 3.59 % anstatt 3.50 %. FOSTER u. SMITH (*J. Americ. Chem. Soc.* **21**, (1899) 935).

H. *Thioschwefelsaures Cäsium. Unterschwefligsaures Cäsium.* $Cs_2S_2O_3$. — Man kocht gleiche Mengen Cs_2SO_3 und Schwefelblumen in dem doppelten Gewicht W. $^3/_4$ Stunden lang, indem man das verdampfende W. ersetzt, filtriert dann und läßt im Vakuum über H_2SO_4 verdunsten. Sll., kleine Nadeln. CHABRIÉ (*Compt. rend.* **133**, 297).

		CHABRIÉ.
S	17.00	16.97
Cs	69.61	70.29

I. *Dithionsaures Cäsium.* $Cs_2S_2O_6$. — Zuerst erhalten von WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 66). — Man mischt weniger als 60° warme Lsgg. von 20.996 g $CsSO_4$ und 17.226 g BaS_2O_6, filtriert und läßt im Vakuum kristallisieren. Sehr schöne, farblose, durchsichtige, hexagonale Tafeln von 7—8 mm Durchmesser und 1—2 mm Dicke. Zersetzt sich beim Erhitzen in Sulfit und Sulfat. CHABRIÉ (*Compt. rend.* **133**, 297).

Cäsium und Selen.

Selensaures Cäsium. a) *Neutrales.* Cs_2SeO_4. — Aus Cs_2CO_3 und H_2SeO_4. Die konz. Lsg. zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; sie kristallisiert erst im Vakuum. 100 g W. lösen bei 12° 244.8 g Cs_2SeO_4. Spez. Gew. der Lsg. bei 20°, Konzentration 45.94, 1.5841; Konzentr. 53.43, 1.7432. Des festen Salzes: 4.4528. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **71**, 846); 4.34, PETTERSON (*Nova Acta, Upsala* **1876**, Molekularvolumen 91.67, TUTTON, 94.6, PETTERSSON.

Refraktionsindices:

Lichtart.	Schwingungen parallel der a-Achse.	b-Achse.	c-Achse.
Li	1.5964	1.5950	1.5960
C	1.5969	1.5955	1.5965
Na	1.6003	1.5989	1.5999
Tl	1.6038	1.6024	1.6034
F	1.6084	1.6070	1.6080
G	1.6152	1.6138	1.6148

Weitere sehr ausführliche Angaben über die optischen Eigenschaften vgl. Orig. TUTTON.

Rhombisch. a : b : c = 0.5700 : 1 : 0.7424. Beobachtete Formen: (100), (010), (001), (110), (130), (011), (021), (012), (111), (112). (100) : (110) = 29°40'; (110) : (130) = 29°59'; (100) : (130) = 59°41'; (130) : (010) = 30°19'; (001) : (012) = 20°23'; (012) : (011) = 16°14'; (001) : (011) = 36°35'; (011) : (021) = 19°28'; (001) : (021) = 56°3'; (021) : (010) = 33°57' (100) : (111) = *43°43'; (111) : (011) = 46°17'; (100) : (112) = 58°37'; (112) : (012) = 31°23' (010) : (111) = 65°39'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 48°41'; (010) : (112) = 72°43'; (001) : (112) = 36°50' (112) : (111) = 19°24'; (001) : (111) = 56°18'; (111) : (110) = *33°42'; (110) : $(1\bar{1}1)$ = 64°56' $(1\bar{1}1)$: $(0\bar{2}1)$ = 49°22'; $(1\bar{2}1)$: $(\bar{1}10)$ = 65°47'; (110) : $(1\bar{1}2)$ = 72°8'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{1}1)$ = 34°51'; $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}10)$ = 72°51'; (130) : (111) = 43°51'; (111) : $(1\bar{1}2)$ = 45°50'; $(1\bar{1}2)$: $(0\bar{2}1)$ = 46°11' (111) : $(0\bar{2}1)$ = 91°50'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}30)$ = 44°17'; (130) : (112) = 58°34'; (112) : $(0\bar{1}1)$ = 62°17'· $(0\bar{1}1)$: $(\bar{1}30)$ = 59°2'. Ber. (112) : $(1\bar{1}2)$ = 34°34'. TUTTON.

		TUTTON.
Se	19.30	19.41
$2CsO_2$	80.70	—
Cs_2SeO_4	100.00	

b) *Saures.* $CsHSeO_4$. — Zu einer Lsg. von Cs_2CO_3 wird doppelt so viel H_2SeO_4 zugegeben, als zur Neutralisation notwendig ist, und fast bis zur Trockne eingedampft. Aeußerst hygroskopische, breite Platten mit zugespitzten Enden. Eine Selenbestimmung ergab 28.63 % anstatt theor. 28.80 % Se. NORRIS u. KINGMAN (*Americ. Chem. J.* 26, 322).

Cäsium und Fluor.

Fluorcäsium. — a) *Neutrales.* CsFl. — Man erhitzt b) nicht ganz bis zum Schmelzen, oder man erhitzt es auf dunkle Rotglut unter Zugabe von etwas NH_4Fl. Kristallisiert im kubischen System. CHABRIÉ (*Compt. rend.*) 132, 680).

		CHABRIÉ.
Cs	87.51	87.55
Fl	12.49	—
CsFl	100.00	

b) *Saures.* CsFl,HFl. — Man löst bei 150° getrocknetes Cs_2CO_3 in etwas überschüssiger HFl, konzentriert in der Siedehitze, jedoch nicht bis zur Sättigung, und läßt im Vakuum, zuerst über H_2SO_4, dann über CaO kristallisieren. Lange, hygroskopische Nadeln von saurer Rk. Gibt unterhalb Schmelztemperatur a). Bei lebhafter Rotglut schmilzt es unter Zersetzung, teilweiser Verflüchtigung und Hinterlassung eines stark alkalisch reagierenden Rückstandes. CHABRIÉ.

		CHABRIÉ.
Cs	77.12	76.84
2Fl	22.12	22.56
H	0.76	—
CsFl,HFl	100.00	

Cäsium, Fluor und Schwefel.

A. *Tricäsiumdifluordisulfat.* $Cs_3HS_2O_7Fl_2,H_2O$. — Darstellung und Eigenschaften, wie die des entsprechenden K- und Rb-Salzes (vgl. S. 129 u. 208);

kristallisiert aber schwieriger und nur über H_2SO_4. WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 53).

		WEINLAND u. ALFA.
S	10.14	10.1
Cs	63.11	62.8
Fl	6.03	6.0
H_2O	4.27	4.4
O	16.45	16.7 (a. d. Diff.)
$S_2O_7Cl_2Cs_3H,H_2O$	100.00	100.00

B. *Cäsiummonofluordithionat.* $Cs_2S_2O_5(OH)Fl,H_2O$. — Man sättigt heiße HFl mit $Cs_2S_2O_6$ und läßt erkalten. Farblose, kleine, dicke Prismen, etwas beständiger als das K- und Rb-Difluordithionat, sonst im Verhalten diesen ähnlich. (Vgl. S. 130 u. 208.) WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 66).

		WEINLAND u. ALFA.
S	13.83	14.0
Cs	57.29	57.3
Fl	4.09	4.19
H_2O	5.82	6.0
O	18.97	18.51 (a. d. Diff.)
$S_2O_5(OH)FlCs_2,H_2O$	100.00	100.00

Cäsium und Chlor.

A. *Cäsiumsubchlorid.* — Hinterbleibt als orangegelber Rückstand, wenn man CsH mit einer unzureichenden Menge gasf. HCl reagieren läßt. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 587).

B. *Chlorcäsium.* CsCl. — Kleine undeutlich ausgebildete Würfel, bei schneller Kristallisation federförmig gruppierte Kristalle. Schmilzt bei beginnender Rotglut und verflüchtigt sich leichter als KCl in weißen Dämpfen. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer weißen undurchsichtigen M., welche, falls beim Schmelzen feuchte Luft zutrat, alkalisch reagiert und an der Luft rasch zerfließt. Auch das ungeglühte poröse Salz zerfließt an feuchter Luft: einige mg nehmen in 6 Stunden mehr als die Hälfte ihres Gewichts an W. auf; an trockener Luft verdunstet die entstandene Lösung wieder zu einer festen Masse. BUNSEN. S. auch S. W. JOHNSON u. O. D. ALLEN (a. a. O.) und JOHNSON (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, 414; *J. B.* **1863**, 188). Verflüchtigt sich beim Eindampfen der wäßrigen Lösung selbst unter dem Siedepunkt in immerhin merklicher Menge. BAILEY (*J. Chem. Soc.* **1894**, 1, 445). Spez. Gew. 3.972. RICHARDS u. ARCHIBALD (*Z. anorg. Chem.* **34**, 353). — Leitfähigkeit bei 25°, μ_{∞}, = 149.5. BAUR (*Z. physik. Chem.* **18**, 184); 144.8. BOLTWOOD (*Z. physik. Chem.* **22**, 132). — Radiumstrahlen färben in einem violetten Glasrohr eingeschlossenes CsCl grün. ACKROYD (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 108). —

Ist sehr giftig in Dosen von mehr als 1/2 g pro Kilogramm Tier. Die Ausscheidung erfolgt sowohl durch den Darm, wie durch die Nieren. HANFORD (*Americ. J. Physiol.* **9**, 214). —

			BUNSEN. Früher.	BUNSEN. Später.	JOHNSON u. ALLEN.
Cs	133	78.951	77.67	78.949	78.955
Cl	35.46	21.049	22.33	21.051	21.045
CsCl	168.46	100.00	100.00	100.00	100.00

C. *Chlorsaures Cäsium.* Leitfähigkeit bei 25°, μ_{1024}, = 137.5. BAUR (*Z. physik. Chem.* **18**, 184).

Cäsium und Brom.

A. *Monobromcäsium.* CsBr. — Man mischt Lsgg. von 16.17 g Cs_2 und 14.36 g $BaBr_2$ (geringer Ueberschuß), filtriert und verdunstet

Trocknis. Der Rückstand wird wieder gelöst und der fraktionierten Kristallisation unterworfen; die zuerst ausfallenden Kristalle sind die reinsten, obgleich die unansehnlichsten. Sie werden im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. CHABRIÉ (*Compt. rend.* 132, 679). BEKETOFF (*Bull. Soc. Pétersb.* [4] 2, 197). DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, 419). — Bildungswärme des festen Salzes 99.800 Kal., des gelösten Salzes 93.500 Kal. Lösungswärme —6.300 Kal. BEKETOFF.

		CHABRIÉ.
Cs	62.35	61.93
Br	37.64	37.78
CsBr	99.99	99.71

B. *Tribromcäsium.* $CsBr_3$. — Man gibt die Hälfte der berechneten Menge Br zu einer Lsg. von 1 T. CsBr in 3 T. W., erhitzt unter starkem Schütteln bis das Br verschwindet und kühlt ab. Gelblichrot; Schmp. im geschlossenen Rohr 180°; im offenen Rohr nicht ermittelbar, da schon bei 160° Weißwerden eintritt. Wird von A. und Ae. zersetzt und an der Luft in wenigen Stunden weiß, hält sich aber gut im geschlossenen Gefäß. Rhombisch, kurzprismatisch. a : b : c = 0.6873 : 1 : 1.0581. Beobachtet: (010), (110), (011). (110) : (1$\bar{1}$0) = *69°0′; (011) : 1$\bar{1}$1) = *93°14′; (012) : ($\bar{1}$02) = 75°10′. WELLS u. PENFIELD (*Z. anorg. Chem.* 1, 85).

		WELLS u. PENFIELD
Cs	35.66	35.12
Br	64.34	61.53
$CsBr_3$	100.00	96.65

C. *Pentabromcäsium.* $CsBr_5$. — Man schüttelt eine konz. Lsg. von CsBr mit viel flüssigem Br, hebt letzteres ab und läßt sie unter 0° verdampfen. Dabei hinterbleibt $CsBr_5$ als dunkelrote, sehr zersetzliche Substanz. WELLS u. WHEELER. (*Z. anorg. Chem.* 2, 255).

		WELLS u. WHELER.
Cs	24.95	29.93
Br	75.05	—
$CsBr_5$	100.00	—

D. *Höheres Cäsiumbromid.* — Ein flüssiges höheres Cäsiumbromid bildet sich bei der Darstellung von B. (WELLS u. PENFIELD.)

E. *Cäsiumchlorodibromid.* $CsClBr_2$. — Fügt man zu einer Lsg. von 1 T. CsCl in 5 T. W. die Hälfte der theoretischen Menge Brom, so bildet sich zuerst ein sehr unbeständiger hellgelber Niederschlag; erhitzt man dann bis zum Verschwinden des Broms, so geht derselbe in Lsg. und man erhält beim Abkühlen gelblichrote Kristalle. Aus w. W. umkristallisierbar, durch A. und Ae. zersetzlich. Wird im offenen Rohr bei 150° weiß, schmilzt im geschlossenen Rohr bei 191° (unkorr.) Rhombisch, kurz, derbprismatisch. a : b : c = 0.699 : 1 : ? Beobachtet: (110), (001). (110) : (1$\bar{1}$0) = *69°56′. WELLS u. PENFIELD.

		WELLS u. PENFIELD.	
		Niederschlag	Kristalle
Cs	40.49	40.62	42.14
Cl	10.81	12.64	13.24
Br	48.70	39.61	42.93
H_2O	0.00	6.45	1.72
$CsClBr_2$	100.00	99.32	100.03

F. *Cäsiumdichlorobromid.* $CsCl_2Br$. — Man fügt die berechnete Menge Br zu einer Lsg. von CsCl in 5 T. W. und leitet durch die erwärmte Lsg. Cl im Ueberschuß. Glänzend gelbe Kristalle, die bei 150° weiß werden, im geschlossenen Rohr aber bei 205° (unkorr.) schmelzen. Aus w. W. umkristallisierbar, in Ae. und reinem A. zersetzlich. Rhombisch, derbe Prismen. a : b : c = 0.7186 : 1 : 1.1237. Beobachtet: (001), (110), (011). (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°24′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *96°40′; (012) : ($\bar{1}$02) = 76°0′. WELLS u. PENFIELD.

		Wells u. Penfield.
Cs	46.83	46.25
Cl	25.00	24.15
Br	28.17	26.05
$CsCl_2Br$	100.00	97.45

G. *Cäsiumbromid mit Selenbromid.* Cs_2SeBr_6. — Man verdunstet eine wss. Lsg. von CsBr und $SeBr_4$. Rote reguläre Kristalle, in W. schwer zu einer farblosen Lsg. lösl. Lenher (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 571).

			Lenher.
2Cs	265.78	32.11	—
Se	79.3	9.73	9.56
6Br	479.70	58.16	58.29
Cs_2SeBr_6	824.78	100.00	—

Cäsium und Jod.

Aus dilatometrischen Messungen geht hervor, daß zwischen —4° und +73° andere Jodide als CsJ, CsJ_3 und CsJ_5 nicht existieren. Foote (*Americ. Chem. J.* **29**, 203).

A. *Monojodcäsium.* CsJ. — Man versetzt eine Lsg. von Cs_2SO_4 so lange mit einer Lsg. von BaJ_2, als noch ein Nd. entsteht, filtriert, und dampft unter vermindertem Druck bei 60° ein Sodann läßt man im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 kristallisieren. Sehr schöne, weiße, kubische Kristalle. Beketoff (*Bull. Soc. Petersb.* [4] **2**, 197). Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, 419). Chabrié (*Compt. rend.* **132**, 679). — Schmp. 621.0°. V. Meyer, Riddle und Lamb (*Ber.* **27**, 3140). Nimmt geschmolzen eine braune Farbe an, wird aber nach dem Erkalten wieder weiß. In 100 T. W. lösen sich bei 0° 44, bei 14.5° 66.3, bei 61° 160 T. CsJ. D. der bei 14° ges. Lsg. 1.393, des trockenen Salzes 4.5227. Molekularvolum = 57.5. Bildungswärme Cs + J + aq = CsJ gel. + 78.400 Kal.; Cs + J = CsJ + 86.564 Kal.; Lösungswärme = — 8.164 Kal. Beketoff.

		Chabrié.
Cs	51.06	50.96
J	48.94	48.98
CsJ	100.00	99.94

B. *Trijodcäsium.* CsJ_3. — Setzt sich beim Auflösen von einem Viertel der theoretischen Menge J in einer Lsg. von ein T. CsJ in zehn T. W. in glänzenden dünnen Kristallen ab; bei Verwendung von mehr J kristallinische Blättchen ohne bestimmte Form, doch von gleicher Zusammensetzung. Aus schwachem A. bei Anwendung der theoretischen Menge J in schönen Kristallen. Glänzend schwarz, fast undurchsichtig. Pulver braun. Schmp. im offenen Rohr 290°, im geschlossenen 201—208°, wird bei cr. 330° weiß. Viel leichter in A. löslich als in Wasser, durch Ae. nicht zersetzlich. In CsJ-Lsg. swl. Rhombisch. a : b : c = 0.6824 : 1 : 1.1051. Beobachtet: aus Wasser erhalten: (100), (001), (110), (011), (021); aus Alkohol erhalten: (100), (010), (001), (110), (012), (011), (021), (102). (110) : (1$\bar{1}$0) = *68°37'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *95°43'; (012) : ($\bar{1}$02) = 78°0'. Wells u. Penfield (*Z. anorg. Chem.* **1**, 85).

		Wells u. Penfield.	
		Dünne Kristalle	Blättchen
Cs	25.88	25.41	23.71
3J	74.12	72.67	—
CsJ_3	100.00	98.08	—

C. *Pentajodcäsium.* CsJ_5. — 1. Bildet sich in unreinem Z[illegible] n man CsJ_3 mit h. W., oder festes J mit einer h. Lsg. vo[illegible] — 2. Man löst CsJ_3 bei Gegenwart von 2 At. J in h. A.

konz. Ls. erkalten; oder man verdunstet sie noch besser bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von J im Exsikkator. Gut ausgebildete, glänzend schwarze, spröde Kristalle, die, wie alle Gemische von CsJ und J von der Zusammensetzung CsJ_4 bis CsJ_9, unscharf bei 73° schmelzen. Verliert an der Luft allmählich Jod.

Triklin. a : b : c = 0.9890 : 1 : 0.42765. — Beobachtet: (100), (001), (110), $(1\bar{1}0)$, (011), (041), $(0\bar{2}1)$, (311), $(\bar{3}11)$, (341), $(\bar{3}41)$. — (100) : (001) = *90°2'; (110) : $(1\bar{1}0)$ = *89°47'; (100) : (110) = *44°43'; (001) : $(0\bar{2}1)$ = *43°26'; $(0\bar{2}1)$: (011) = *65°25'; (100) : $(1\bar{1}0)$ = 45°4'; (100) : $(0\bar{2}1)$ = 90°6'; (100) : (011) = 89°57'; (100) : (311) = 41°18'; $(\bar{1}00)$: $(\bar{3}11)$ = 41°31°; (001) : (110) = 85°8'; (001) : $(1\bar{1}0)$ = 85°7'; $(0\bar{2}1)$: $(\bar{1}10)$ = 65°9'; $(0\bar{2}1)$: $(1\bar{1}0)$ = 65°8'; (011) : (110) = 70°3'; (011) : $(\bar{1}10)$ = 70°6'; (311) : (110) = 40°41'; (041) : (011) = 32°30'; $(\bar{3}41)$: (110) = 25°46'; $(\bar{3}41)$: $(\bar{1}10)$ = 25°56'; Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* 2, 255).

		Wells u. Wheeler.		
		Durch Abkühlen	Durch Verdampfung	
Cs	17.32	15.20	20.96	16.02
5J	82.68	—	—	—
CsJ_5	100.00	—	—	—

D. *Cäsiumdichlorojodid.* $CsCl_2J$. — a) *Rhomboedrische Form.* Durch Hinzufügen von 1 At. Jod zu der Lsg. von 1 Mol. CsJ in 10 T. W. und Hindurchleiten von Cl durch die fast siedende Lösung bis völlige Auflösung des Jods eingetreten ist. Kristallisiert beim Abkühlen in blaßorangefarbenen Kristallen. Dieselbe Varietät wird durch Umkristallisieren der rhombischen Form b) erhalten. Schmp. im offenen Rohr 238°, im geschlossenen 225—230° (unkorr.), wird bei cr. 290° weiß. In W. leichter lösl. als in A.; aus W. umkristallisierbar. Ae. wirkt nicht sofort darauf ein. Wells u. Penfield. — Geht beim Erhitzen nicht ganz bis zum Schmelzen in reines CsCl über. Wells (*Americ. Chem. J.* 26, 268).

b) *Rhombische Form.* Entsteht bei Anwendung von 3 bis 4 mal mehr CsJ als bei a). Tief orange, geht beim Umkristallisieren in die rhomboedrische Form a) über; sonstige Eigenschaften dieselben wie bei a). a : b : c = 0.7373 : 1 : 1.1920. Beobachtet (100), (001), (110), (011), (021), (102). (110) : $(1\bar{1}0)$ = 72°48'; (011) : $(0\bar{1}1)$ = *100°1'; (012) : $(\bar{1}02)$ = *77°54'. Wells u. Penfield (*Z. anorg. Chem.* 1, 85).

		Wells u. Penfield.			
		Rhomboedrisch		Rhombisch	
Cs	40.18	39.20	39.92	38.43	40.00
Cl	21.45	20.72	21.08	19.78	20.75
J	38.37	37.81	38 29	38.97	38.88
$CsCl_2J$	100.00	97.73	99.21	97.18	99.63

E. *Cäsiumtetrachlorojodid.* $CsCl_4J$. — Darstellbar durch Auflösen von 40 g CsCl in einem Gemisch von 600 ccm W., 200 ccm konz. HCl und 30 g J und Durchleiten von Cl in der Hitze bis zur Sättigung. Beim Abkühlen erhält man Kristalle von blaß orangegelber Farbe; dünne Prismen, parallel zu plattenähnlichen Gruppen angeordnet. In W. spärlich lösl., daraus unter geringer Zersetzung umkristallisierbar; an der Luft fast vollkommen beständig. Verwandelt sich in der Hitze wahrscheinlich in $CsCl_2J$. Wells u. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* 2, 253).

Monoklin. — à : b : c = 0.9423 : 1 : 0.4277. Beobachtet: (010), (210), (212), (211), $(\bar{2}11)$, (041). — (210) : $(2\bar{1}0)$ = *50°22'; (210) : (212) = *44°51'; (212) : $(2\bar{1}1)$ = *106°35'; (210) : (211) = 27°3'; $(2\bar{1}0)$: $(2\bar{1}1)$ = 28°35'; (212) : $(21\bar{2})$ = 32°59'; (212) : (010) = 73°31'; (010) : (041) = 31°0'. Penfield (*Z. anorg. Chem.* 2, 259).

		Wells u. Wheeler.
Cs	33.09	32.44
Cl	35 32	34.79
J	31.59	31.11
$CsCl_4J$	100.00	98.34

F. *Cäsiumbromodijodid.* $CsBrJ_2$. — Durch Auflösen der Hälfte der theoretischen Menge Jod in einer Lsg. von 1 T. CsBr in 2 T. W. und

1 Volumteil A. Dunkel rötlichbraune Kristalle, lassen in dünnen Schichten tiefrotes Licht durch. Pulver dunkelrot. Schmp. im offenen Rohr 208°, im geschlossenen 155—190° (unkorr.); wird im offenen Rohr bei cr. 260° weiß. Gibt bei Behandlung mit Ae. reines CsJ. In 100 T. W. von 20° lösen sich 4.45 T. $CsBrJ_2$.

Rhombisch. a : b : c = 0.6916 : 1 : 1.1419. Beobachtet: (100), (010), (001), (110), (011), (021), (102). (110) : (1$\bar{1}$0) = *69°20'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 97°34'; (012) : ($\bar{1}$02) = 79°5'. Wells u. Penfield.

		Wells u. Penfield.
Cs	28.48	28.54
Br	17.13	18.11
J	54.39	52.01
$CsBrJ_2$	100.00	98.66

G. *Cäsiumdibromojodid.* $CsBr_2J$. — Durch Auflösen der theoretischen Mengen Br und J in einer Lsg. von 1 T. CsBr in 10 T. W. Tief kirschrote Kristalle, aus W. und A. umkristallisierbar, durch Ae. nicht sofort zersetzlich. Die Mutterlauge enthält bei 20° cr. 4.45 % des Salzes. Schmp. im offenen Rohr 246°, im geschlossenen 243—248° (unkorr.). Wird bei cr. 320° weiß. Rhombisch. a : b : c = 0.7203 : 1 : 1.1667. Beobachtet: (100), (001), (110), (011), (021), (102). (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°32'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *98°48'; (012) : ($\bar{1}$02) = 78°0'. Wells u. Penfield.

		Wells u. Penfield.
Cs	31.67	31.32
Br	38,09	37.63
J	30 24	29.57
$CsBrJ_2$	100.00	98.52

H. *Cäsiumchlorobromojodid.* CsClBrJ. — Durch Auflösen von ungefähr 1/4 der theoretischen Menge an Br und J in einer Lsg. von 1 T. CsCl in 5 T. W. Gelblichrot, aus warmem W. umkristallisierbar. In W. leichter lösl. als in A.; wird durch Ae. nicht sofort zersetzt. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 225—235°, im offenen bei 238°, (unkorr.) wird bei cr. 290° weiß. — Beim Umkristallisieren bildet sich eine Substanz von dunklerer roter Farbe, welche geringere Mengen Cl enthält. Rhombisch. a : b : c = 0.7230 : 1 : 1.1760. Beobachtet: (010), (001), (110), (011), (021), (102). (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°44'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *99°15'; (012) : ($\bar{1}$02) = 78°15'. Wells u. Penfield (*Z. anorg. Chem.* 1, 85).

		Wells u. Penfield.
Cs	35.42	34.24
Cl	9.45	9.36
Br	21.30	19.36
J	33.83	32.36
CsClBrJ	100.00	95.92

I. *Jodsaures Cäsium.* a) *Neutrales.* $CsJO_3$. — 1. Man setzt eine mäßig starke Lsg. von HJO_3 zu einer starken Lsg. von überschüssigen Cs_2CO_3, kocht dann und läßt erkalten. — 2. Man sättigt eine starke Lsg. von JCl_3 mit einer mäßig starken Lsg. von CsOH oder Cs_2CO_3 fast ab. — Nach 1) kristallinische, scheinbar aus kleinen Würfeln bestehende M., nach 2) sandiger Nd.; unter dem Mikroskop durchsichtige Körner von unbestimmter Form. — 100 T. W. von 24° lösen 2,6 T. des Salzes. Wird durch W. nicht zersetzt. In A. unlöslich. Gibt beim Erhitzen kein Jod ab, entwickelt O und hinterläßt reines CsJ. Wheeler (*Z. anorg. Chem.* 2, 443).

		Wheeler.
Cs	43.18	43.30
J	41.23	40.84
3O	15.59	15.74
$CsJO_3$	100.00	99.88

b) $2CsJO_3, J_2O_5$. — 1. Man mischt eine mäßig verdünnte wss. Lsg. von 2 Mol. CsCl mit 1 Mol. J_2O_5, das in wenig W. gelöst worden ist, löst den entstehenden Nd. durch Erwärmen, ev. unter W.-Zusatz, und läßt erkalten. — 2. Bildet sich neben $CsCl_4J$, wenn letzteres ohne HCl-Zusatz dargestellt wird. — 3. Durch Kochen einer Mischung von 6 g $CsJO_3$, 20 ccm H_2O und 10 ccm HCl, D. 1.1. — 4. Durch Umkristallisieren von $2CsJO_3, J_2O_5, 2HJO_3$ (siehe c)) oder $CsCl,HJO_3$ (siehe K.). — Nach 1. sandiges Pulver, nach 2. rundliche, weiße Klümpchen, nach 3. kristallinische Kruste. Ohne Zersetzung aus h. W. umkristallisierbar, ebenso aus verd. Jodsäure. Unl. in A., 100 T. W. lösen bei 21° 2.5 T. des Salzes. Die Lsg. in HCl 1.1, wird gelb, entwickelt Cl und gibt beim Einengen $CsCl_2J$. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **2**, 444).

		WHEELER. Dargestellt nach 1.	2.	3.	4.
Cs	28.00	27.93	29.11	28.44	28.03
J	53.47	53.43	50.21	—	—
O	18.53	18.69	18.99	—	—
Cl	—	—	3.24	—	—
$2CsJO_3,J_2O_5$	100.00	100.05	101.55		

c) $2CsJO_3,J_2O_5,2HJO_3$. — Man löst 25 g J_2O_5 zum Syrup, erhitzt zum Kochen, fügt 5 g 2 $CsJO_3,J_2O_5$ hinzu und fällt die Verbindung mit W. aus. Fein verteilter, amorpher Nd., verliert bei 100° kein W.; gibt bei höherem Erhitzen W., J, dann O ab und hinterläßt reines CsJ. In W. swl. löslich, gibt beim Umkristallisieren $2CsJO_3,J_2O_5$ (siehe b)). WHEELER.

		WHEELER. bei 100° getr.	an d. Luft getr.
Cs	20.43	19.71	
J	58.52	57.68	
O	20.89	20.41	H_2O 1.42
H	0.16	0.12	theor. 1.44
$2CsJO_3,J_2O_5,2HJO_3$	100.00	97.92	

K. *Jodsäure mit Chlorcäsium oder jodsaures Cäsium mit Chlorwasserstoffsäure.* $CsCl,HJO_3$ oder $CsJO_3,HCl$. — Man setzt eine ziemlich geringe Menge Cs_2CO_3 zu einer h. gesättigten Lsg. der Verbindung E. — Kristallisiert neben letzterer in farblosen, flachen, durchsichtigen Prismen die an trockner Luft unverändert bleiben, mit W. sich aber sofort zersetzen und beim Umkristallisieren $2CsJO_3,J_2O_5$ liefern. Verliert beim Erhitzen zuerst W. und Jodchlorid, schmilzt dann, gibt O ab und hinterläßt CsCl und CsJ. Verhält sich gegen HCl wie die entsprechende Rb-Verbindung (S. 206).

Monoklin. $\grave{a} : b : \grave{c} = 0.9965 : 1 : 0.7698$. Beobachtet: (100), (001), (110), (130), (403), (203), ($40\bar{3}$), ($\bar{2}03$), (221), (263). (110) : ($\bar{1}10$) = *90°12'; (110) : (221) = *24°37'; (100) : (221) = 49°53'. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* 2, 445).

		WHEELER.
Cs	38.60	38.09
J	36.86	36.19
Cl	10.31	11.75
O	13.94	13.85
H	0.29	0.30
$CsCl,HJO_3$	100.00	100.18

L. *Ueberjodsaures Cäsium.* $CsJO_4$. — Man fügt zu einer konz. Lsg. von Ueberjodsäure Cs_2CO_3 in geringem Ueberschuß. — Weiße Platten, wl. in k. W., leicht umkristallisierbar aus h. W. Erleidet unter Umständen in Lsg. scheinbar spontan teilweise Reduktion. WELLS (*Americ. Chem. J.* **26**, 279).

		Wells.
Cs	41.05	41.19
J	39.20	38.19
4 O	19.75	19.55
$CsJO_4$	100.00	98.93

M. *Saures überjodsaures jodsaures Cäsium.* $CsJO_3,HJO_4$. — 1. Entsteht bei freiwilligem Verdunsten einer Lsg. von L) in verd. HJO_4 durch spontane Reduktion. — 2. Durch Auflösen von $CsJO_3$ und $CsJO_4$ in verd. HJO_4 und Abkühlen. — Schöne weiße Prismen. Wells (*Americ. Chem. J.* **26**, 2780).

		Wells.
H	0.19	—
Cs	24.80	24.00
2J	47.39	47.25
7 O	20 90	20.67
$2H_2O$	6.72	—
$HCsJO_3,JO_4,2H_2O$	100.00	
J als J_2O_5	23 69	23.20
J als J_2O_7	23.69	23.91

N. *Cäsiumdifluorjodat.* $CsJO_2Fl_2$. — 1. Läßt man eine Lsg. von J.a) in verd. HFl verdunsten, so scheidet sich zuerst die Verbindung O), dann Cäsiumdifluorjodat ab. Weinland u. Lauenstein (*Z. anorg. Chem.* **20**, 36). — 2. Aus Lsgg. von 1 Mol. $CsJO_3$ und 1 Mol. CsFl in HFl von 15 %. — Rhombisch holoedrisch. a : b : c = 1.1765 : 1 : 0.5603. Beobachtet: (100), (010), (110), (210), (101), (011), (031), (111), (131). — (101) : ($\bar{1}$01) = *50°57'; (101) : (111) = *26°50'; (100) : (111) = 67°24'; (100) : (110) = 49°32'; Achsenebene (001). Stumpfe Bisektrix ⊥ (100). Weinland u. Köppen (*Z. anorg. Chem.* 22, 257).

		Weinland u. Köppen.	Weinland u. Lauenstein.
J	38.48	38.5	38.6
O	9.70	—	9.7 [a. d. Diff.)
Fl	11.52	11.2	11.3
Cs	40.30	—	40.4
JO_2Fl_2Cs	100.00		100 0

O. *Cäsiumtetrafluordijodat.* (Nomenklatur nach Weinland u. Köppen.) $CsJO_2Fl_2,HJO_2Fl_2$. — *α) Mit 2 Mol. H_2O.* — Man löst J.b) in HFl von mindestens 40 % oder kristallisiert die wasserreicheren Fluorjodate aus HFl von dieser Stärke um und verdunstet über CaO. — Dicke, plattenförmige, ungleich sechsseitige Kristalle oder aus dünnen Platten geschichtete Aggregate. Verwittern rasch unter Abgabe von W. und HFl; werden von W. zersetzt. Weinland u. Köppen (*Z. anorg. Chem.* **22**, 257).

		Weinland u. Köppen.
J	45.02	44.8
Fl	13.48	13.6
O	9 93	9.2 (a. d. Diff.)
Cs	23.58	23.6
H_2O	7.99	8.8
$JO_2Fl_2Cs,JO_2Fl_2H,2H_2O$	100.00	100.0

β) Mit mehr als 2 Mol. H_2O. — Entsteht wie α) aus den verschiedensten Cäsiumjodaten, jedoch bei Anwendung von nur 20—40 %iger HFl. — Besitzt mehr prismatische Form als α). Ist meist trübe. Weinland u. Köppen.

	Weinland u. Köppen.				
	1.	2.	3.	4.	5.
J	43.7	44.5	44.3	45.0	45.9
Fl	12.5	13.3	13.0	13.2	13.4
H_2O	10.1	9.8	10.2	—	—
Verhältnis:	1 : 1.9 : 1.6	1 : 2.0 : 1.5	1 : 1.96 : 1.6	1 : 1.96	1 : 1.95

P. *Fluoriertes perjodsaures Cäsium.* $2CsJO_4,3HFl,H_2O$. — Aus einer bei mäßiger Wärme erhaltenen Lsg. von $CsJO_4$ in HFl von 60 %. — Farblose,

glasglänzende, spitzige Prismen, die an der Luft langsam verwittern. Löst sich in W. schwer und unter Zersetzung; ist aus starker HFl umkristallisierbar; konz. Schwefelsäure macht Fluorwasserstoff frei. WEINLAND u. KÖPPEN (*Z. anorg. Chem.* 22, 262).

		WEINLAND u. KÖPPEN.
J	34.97	34.7
Cs	36.63	36.8
Fl	7.85	8.0
H_2O	6.21	7.1
O	14.34	13.4 (Diff.)
$JO_4Cs,3HFl,H_2O$	100.00	100.0

Cäsium und Phosphor.

A. *Cäsiumphosphid.* — Man läßt CsH auf geschmolzenen P einwirken. Entwickelt mit W. PH_3. MOISSAN (*Compt. rend.* 136, 587).

B. *Orthophosphorsaures Cäsium.* a) *Tertiäres.* $Cs_3PO_4,5H_2O$. — Man läßt eine konz. Lsg. berechneter Mengen Cs_2CO_3 und H_3PO_4 über H_2SO_4 verdunsten. — Sehr kleine weiße Kriställchen, äußerst löslich in W., an feuchter Luft zerfließend; Reaktion alkalisch. v. BERG (*Ber.* 34, 4184).

		v. BERG.
$3Cs_2O$	72.39	72.41
P_2O_5	12.18	11.95
$10H_2O$	15.44	15.24
$Cs_3PO_4,5H_2O$	100.01	99.60

b) *Saures.* — α) Cs_2HPO_4,H_2O. — Kristallisiert aus der Lsg. der berechneten Mengen Cs_2CO_3 und H_3PO_4 im Exsikkator über H_2SO_4. — Weiße, mikrokristallinische M., äußerst löslich, durch NH_3 nicht fällbar. v. BERG.

		v. BERG.
$2Cs_2O$	74.17	74.24
P_2O_5	18.71	18.47
$3H_2O$	7.12	7.29
Cs_2HPO_4,H_2O	100.00	99.90

β) CsH_2PO_4. — Man engt die Mischung der berechneten Mengen Cs_2CO_3 und H_3PO_4 bis zur beginnenden Kristallisation ein und läßt dann langsam verdunsten. Schöne, farblose, tafelförmig ausgebildete glasglänzende Kristalle von saurer Reaktion. v. BERG.

		v. BERG.
Cs_2O	61.25	59.81
P_2O_5	30.92	32.35
$2H_2O$	7.83	8.03
CsH_2PO_4	100.00	100.19

C. *Pyrophosphorsaures Cäsium.* $Cs_4P_2O_7$. — Durch Glühen von Cs_2HPO_4. — Aeußerst hygroskopische, weiße, glasige Masse von alkalischer Reaktion. v. BERG.

		v. BERG.
$2Cs_2O$	79.85	79.68
P_2O_5	20.15	20.25
$Cs_4P_2O_7$	100.00	99.93

D. *Metaphosphorsaures Cäsium.* $CsPO_3$. — Durch Glühen von CsH_2PO_4 über dem Gebläse. — Weiße, grobkörnige, sehr schwer schmelzbare M., in W. mit schwach saurer Reaktion löslich. v. BERG.

		v. BERG.
Cs_2O	66.46	66.67
P_2O_5	33.54	33.37
$CsPO_3$	100.00	99.83

E. *Monocäsiummonofluorphosphat.* $P(OH)_3(OCs)Fl$. — Man verdampft eine Lsg. von 2 Mol. Cs_3PO_4 und 1 Mol. Cs_2CO_3 zur Trockne, nimmt den Rückstand mit überschüssiger HFl auf, engt bei gelinder Temp. ein und läßt über CaO kristallisieren. — Entspricht ganz der analogen K- und Rb-Verbindung. (S. 147 u. 210.) WEINLAND u. ALFA (*Z. anorg. Chem.* **21**, 48).

		WEINLAND u. ALFA.
P	12.41	12.4
Cs	53.19	—
Fl	7.62	7.3
H_2O	10.79	11.0
O	15.99	—
$P(OH)_2(OCs)Fl$	100.00	

Cäsium und Bor.

A. *Borsaures Cäsium.* $Cs_2O,3B_2O_3$. — Man versetzt eine Lsg. von Cs_2O in abs. A. mit alkoholischer H_3BO_3 im Ueberschuß und dunstet ein. — Feiner, weißer, kristallinischer Nd., sll. in W., etwas in A. REISCHLE (*Z. anorg. Chem.* **4**, 175).

B. *Cäsiumperborat.* $CsBO_3,H_2O$. — 16 g Cs_2SO_4 werden mittels $Ba_2(OH)_2$ in CsOH verwandelt, die Lsg. auf 200 ccm verdünnt und mit 6 g Borsäure bis zur Auflösung erwärmt. Nach dem Erkalten werden 20 ccm 30 %iges H_2O_2 zugesetzt und am folgenden Tage mit 300 ccm A. von 96 % gefällt. — Feinkristallinischer Nd., äußerlich dem analogen Ammoniumsalz gleichend, mit A. und Ae. auszuwaschen. CHRISTENSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1904**, Nr. 6).

		CHRISTENSEN.
Cs	63.31	61.79
BO_2	20.49	20.03
Disp.O + H_2O	16.19	18.45 (davon 8.77 O).
$CsBO_3,H_2O$	99.99	100.27

C. *Cäsiumborofluorid.* $CsBFl_4$. — 100 T. W. lösen bei 20° 0.92 T., bei 100° 0.04 T. des Salzes. GODEFFROY (*Ber.* **9**, 1363).

Cäsium und Kohlenstoff.

A. *Acetylencäsium, Cäsiumcarbid.* C_2Cs_2. — Man erhitzt Cäsiumacetylid-Acetylen (B) im Vakuum rasch auf 300°; dasselbe schmilzt dabei unter heftiger Zersetzung und hinterläßt kleine Blättchen von der Form des Acetylid-Acetylens, durch Spuren von Kohlenstoff leicht kastanienbraun gefärbt, durchsichtig und von braunrotem Glanz. — Entzündet sich in Fl, Cl, Br und in Joddampf, in Berührung mit Salpetersäuremonohydrat und mit wss. HCl. Bei gelindem Erhitzen reduziert es Fe_2O_3 unter Erglühen, und reagiert unter lebhafter Feuererscheinung mit B und amorphem Si. Wasser zersetzt es in C_2H_2 und CsOH; im Vakuum liefert es bei dunkler Rotglut Metall und amorphen Kohlenstoff. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 1220).

		MOISSAN.
2Cs	91.72	92.35
2C	8.27	7.43
C_2Cs_2	99.99	99.78

B. *Cäsiumacetylid-Acetylen.* C_2Cs_2,C_2H_2. — Man leitet in die blau von $CsNH_3$ (vgl. S. 219) in flüssigem NH_3 einen Strom von C

Farbe verschwindet allmählich, es entwickelt sich C_2H_4 und man erhält auf diese Weise eine Lsg. von C_2Cs_2,C_2H_2 in NH_3. — Das Cäsiumacetylid-Acetylen ist weiß, kristallinisch, durchscheinend, und ein Körper von höchster Reduktionskraft. Es sinkt in Bzl. und CCl_4 unter, ohne sie anzugreifen, schmilzt gegen 300° ohne Zersetzung, fängt in Cl und in Fl bei gewöhnlicher Temp. Feuer; in Berührung mit Br, mit Joddampf, mit schwach erwärmtem P und As erglüht es. Gemischt mit amorphem, trockenem Si erglüht es bei 400° sehr lebhaft, in HCl- oder SO_2-Gas fängt es Feuer, CO_2 greift es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 300° unter Erglühen an. In NO_2 brennt es gegen 100°. PbO_2 und CuO reduziert es unter dunkler Rotglut explosionsartig. In Berührung mit Salpetersäuremonohydrat oder H_2SO_4 verbrennt es mit lebhafter Flamme. Mit k. W. zersetzt es sich zu C_2H_2 und CsOH. Beim Erhitzen im Vakuum geht es bei 50° sehr langsam, bei 300° rasch in Cs_2C_2 über. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 1217).

		Moissan. 1.	Moissan. 2.
2Cs	84.18	85.34	84.25
4C	15.18	14.06	14.53
2H	0.63	—	—
C_2Cs_2,C_2H_2	99.99		

C. *Kohlensaures Cäsium.* — a) Cs_2CO_3. — Man dampft eine Mischung von $CsNO_3$ mit der doppelten Menge Oxalsäure und etwas W. zur Trockne, und verglüht den Rückstand im Platintiegel. Wells (*Americ. Chem. J.* **26**, 268). — Scheidet sich aus der sirupdicken wss. Lsg. in undeutlichen wasserhaltigen Kristallen aus, welche an der Luft rasch zerfließen, beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser schmelzen und das wasserfreie Salz als sandige zerreibliche M. hinterlassen, welche an der Luft begierig W. anzieht und zerfließt. Aus der alkoholischen Lsg. scheiden sich beim Abkühlen kleine undeutliche Körner ab. Aus einer alkoholischen Lösung, welche neben Cs_2CO_3 auch CsOH enthält beim Erkalten unter 0° zuweilen zolllange blättrige Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt in der Rotglühhitze und beginnt bei Weißglut zu verdampfen, ohne CO_2 zu verlieren. Die wss. Lsg. reagiert und schmeckt stark alkalisch, macht die Finger schlüpfrig und bläut bei $^1/_{10000}$ Gehalt noch deutlich gerötetes Lackmuspapier. — 100 T. abs. A. lösen bei 19° 11.1, beim Siedep. 20.1 T. Cs_2CO_3. Bunsen. — Dissoziationsspannung von $CsCO_3$ im Vakuum:

Temp. in °:	610	680	805	860	890	930	1000	1050	1090	1130	1150	1180
Spannung in mm:	2	4	6	8	12	32	44	63	90	121	137	157

Cs_2CO_3 kann durch Aufrechterhalten des Vakuums vollständig verflüchtigt werden. Lebeau (*Compt. rend.* **137**, 1257). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Cs_2CO_3 und Mg im H-Strom bildet sich Cs, MgO und Kohle. Winkler (*Ber.* 24, 1968). Vgl. Darst. von Cs. (S. 216.)

			Bunsen.
Cs_2O	282	86.51	85.86
CO_2	44	13.49	14.14
Cs_2CO_3	326	100.00	100.00

b) $CsHCO_3$. — Bleibt beim Verdunsten von a) in einer mit CO_2 gesättigten Atmosphäre in großen luftbeständigen Prismen zurück, die schwach alkalisch reagieren und beim Kochen ihrer wss. Lsg. CO_2 entwickeln. Bunsen.

			Bunsen.
Cs_2O	282	72.68	71.56
$2CO_2$	88	22.68	28.44
H_2O	18	4.64	
$CsHCO_3$	388	100.00	

D. *Rechtsweinsaures Cäsium. Saures.* $CsH_5C_4O_6$. — Entspricht dem Rb-Salz, (S. 214) verliert bei 100° kein W. 1 T. löst sich in 1.02 T. siedendem und in 10.32 T. W. von 25°. ALLEN (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 367; *Z. analyt. Chem.* **2**, 70. Kristallform dem Rb-Salz analog, an linkshemiedrischen Kristallen noch die Fläche — $\frac{^3/_4P3}{2}$. a : b : c = 0.661 : 1 : 0.694. P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 103°, im brachydiagonalen = 128°50', im basischen = 98°30'. COOKE (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **37**, 70; *J. B.* **1864**, 390).

E. *Jodcäsium-Jodcyan.* CsJ,2CNJ. — Man löst Jod in einer Lösung von CsCN, oder man löst CsJ und CNJ in w. W. und kühlt ab. Das Verhältnis der Komponenten ist gleichgültig. Zimmtfarbene, orthorhombische Platten, wl. in W., riecht nach CNJ. MATHEWSON u. WELLS (*Americ. Chem. J.* **30**, (1903) 431).

		MATHEWSON u. WELLS. Mittel von 7 Analysen.
Cs	23.50	23.50
3J	67.31	67.80
2CN	9.18	9.20
CsJ,2JCN	99.99	100.50

Fritz Ephraim.

LITHIUM.

Grundlegende Arbeiten über Lithium:

ARFVEDSON, *Schw.* **22**, 93; *Ann. Chim. Phys.* **10**, 82. — *Schw.* **34**, 214.
VAUQUELIN, *Ann. Chim. Phys.* 7, 284; *Schw.* **21**, 397.
C. G. GMELIN, *Gilb.* **62**, 399; **64**, 371; *Schw.* **30**, 173.
KRALOWANSKY, *Schw.* **54**, 230 u. 346. — R. HERMANN, *Pogg.* **15**, 480.
R. BUNSEN u. MATTHIESSEN, *Ann.* **94**, 107; *J. B.* **1855**, 324.
RAMMELSBERG, *Pogg.* **66**, 79. — *Pogg.* **128**, 311; *J. B.* **1865**, 167; **1866**, 157.
L. TROOST, *Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 103; *J. B.* **1856**, 328; **1857**, 140. — *Compt. rend.* **54**, 366; *Ann. Pharm.* **123**, 384; *J. B.* **1862**, 116.

Geschichte. Das Lithiumoxyd wurde 1817 von ARFVEDSON in BERZELIUS' Laboratorium entdeckt, BUNSEN u. MATTHIESSEN isolierten das Metall.

A. *Vorkommen.* Als wesentlicher Bestandteil: im Triphylin, einem Ferro-Mangano-Lithiumphosphat zu 3.4—7.7 % Li_2O, im Montebrasit, einem Aluminium-Lithiumphosphat zu 9.8 %, im Amblygonit, einem Aluminium-Natrium-Lithiumphosphat zu 6.7—9.1 %. In den folgenden Silikaten: Cryophyllit (4.1 % Li_2O), Lepidolith oder Lithionglimmer (1.3—5.7 %), Petalit (2.7—3.7 %), Spodumen (3.8—5.6 %), im Turmalin von Utö und von einigen anderen Fundorten (0.2—3.02 %). Im Triphan (23.4—29.1 %), Eucryphit (40.5 %), Zinnwaldit (45.9 bis 51.5 %), Polylithionit (58.9—59.3 %), Protolithionit (37.8—38.0 %). Im Lithiophorit, einem Aluminium-Manganerz (1.5 %), A. FRENZEL (*J. prakt. Chem.* [2] 2, 203). In relativ großen Mengen im Alaun von Vulcano, sowie als Sulfat im Krater dieser Insel. COSSA (*Att. dei Linc.* [3] Vol. 2). —

In kleinerer Menge, meist an bestimmte Fundorte gebunden, im Triplit, in den Silikaten: Astrophyllit, Corundophylit, Enstatit, Epidot (Puschkinit 0.46 %), Iolith (von Musinka 0.64 %), Lepidomelan (Annit 0.59 %), Margarit (von Chester, Massach. 0.32 %). Muskovit (von Goshen, Massach. 0.64), Oligoklas, Orthoklas, im Pechstein von Dresden zu 3 %. TROMMSDORFF (*N. Tr.* **3**, 301; *Dana* 5. Aufl. 360), im Pegmatolith von Radeberg in Sachsen 0.71 %. JENZSCH (*Pogg.* **95**, 304), Penninit (von Texas), Pinit (von Killiney 0.46 %), Phlogopit (Vogesen 0.22 %), Pollux. In manchen Skapolithen, TH. SCHEERER (*Lötrohrbuch*, Braunschweig 1857, 77). In den erdigen Zersetzungsprodukten der brachytischen Gesteine der Solfatara von Pozzuoli. DE LUCA (*Compt. rend.* 87, 174). Im Leucit, PISANI (*Compt. rend.* **58**, 714), Anorthit, PISANI (*Recherches sur les propriétés optiques des cristaux naturels et artificiels, Paris*, **1867**), Richterit, ENGSTRÖM (*Geolog. Forening, Stockholm, Förh.* **2**, 470), Biotit, HAWES (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) **11**, 431); HAMBERG (*Geolog. Forening, Stockholm, Förh.* **12**, 567), HEDDLE (*Miner. Mag.* **3**, 72), Durangit, HAWES (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) **11**, 464), Psilomelan, LASPEYRES (*J. prakt. Chem.* **13**, [1] 215), Phenacit, PENFIELD u. SPERRY (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) **36**, 320), Heulandit, JANNASCH (*Ber.* **20**, 346), Beryll, PENFIELD u. HARPER (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) **32**, 110), Epidot, HEDDLE (*Miner. Mag.* **5**, 15), Fillowit, WELLS (*Americ. J, Sci.* (*Sill.*) **39**, 215), PENFIELD (*ibid.* **17**, 363). Im natürlichen Salpeter, DIEULAFAIT (*J. Pharm. Ch.* [4] **30**, 45).

Spektralanalytisch nachweisbare Spuren von Lithium sind in Mineralien und Felsarten weit verbreitet, unter anderem nachgewiesen im Quarz und Orthoklas aus dem Granit des Odenwaldes, in vielen neptunischen Kalksteinen, BUNSEN u. KIRCHHOFF. Im Dolomit des fränkischen Jura. v. GORUP (*Ann. Suppl.* 8). In Sedimentärgesteinen der Umgegend von Würzburg. Im Löss vom Niddatal (Oberhessen) HILGER (*Ber.* 8, 335). Im Marmor, STAS, im Pläner und Senon des nordwestlichen Wesfalens, W. O. FOCKE, im Basalt von Annerod bei Gießen, ENGELBACH (*Ann.* **105**, 126; *J. B.* **1865**, 169), im Kryolith von Grönland, GRANDEAU, im Glauberit der Salzlager von St. Nicolas-Varangeville (Meurthe),

Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 190). Im Steinsalz, Gips, den Thonen und Dolomiten von Bex (Schweiz), Dieulafait (*Compt. rend.* **96**, 70). In bituminösen Schiefern, Bong (*Bull. soc. chim.* (2) **34**, 147), in Meteoriten, Bunsen (*Ann.* **120**, 253; *J. B.* **1861**, 1132). Ein Mergel von Weitzdorf in Ostpreußen und Ackererde von dort enthielten (ersterer 0.092 %) Lithium, nicht im Hafer, der dort gewachsen, nachweisbar. Ritthausen (*J. prakt. Chem.* **102**, 371; *C.-B.* **1869**, 111). Die Ackererde der Limagne d'Auvergne und die auf ihnen wachsenden Pflanzen enthalten sehr reichliche Mengen Lithium. Truchot (*Compt. rend.* **78**, 1022; *Ber.* **7**, 653).

Das zuerst von Berzelius (*Schw.* **44**, 127; *Pogg.* **4**, 245) im Mineralwasser von Eger-Franzensbad, dann von Karlsbad und Marienbad nachgewiesene Lithium fehlt nach Kirchhoff u. Bunsen selten in kochsalzhaltigen Quellen; nach E. Marchand (*Compt. rend.* **31**, 495; *J. B.* **1850**, 269) ist es in allem in der Natur vorkommenden Wasser zu finden. Die Murquelle von Baden-Baden, welche 295.2 mg LiCl, Bunsen, die heiße Mineralquelle von Wheel-Clifford, einer Kupfermine bei Redruth in Cornwall, welche 372 mg LiCl im l enthält, W. A. Miller (*Chem. N.* **10**, 181; *Pogg.* **123**, 659; *J. B.* **1864**, 892), sind die lithiumreichsten bekannten Quellen. Andere Mineralquellen enthalten bespielsweise an Lithiumsalzen mg im Liter: Aachen (Kaiserquelle) 2.92 Li_2CO_3. Monheim; Baden-Baden (Fettquelle) 23.51 LiCl, (Ungemach) 45.1 LiCl Bunsen; Driburg 0.35, Dürkheim 39.1 Bunsen u. Kirchhoff, Ems (Felsenquelle) 0.333 Fresenius, Gastein-Wildbad 2.7 Ullik, Homburg (Kaiserquelle) 15.9 Fresenius, Pyrmont bis 0.994 LiCl Fresenius, Liebenzell 10.79 Li_2SO_4 Fehling, Selters 3.13 $LiCO_3$ Fresenius, Soden bis 4.5 LiCl Casselmann, Wildbad 6.61 Li_2SO_4 Fehling. Mineralwässer der Auvergne bis 35 mg Truchot. Warme Quelle von Aßmannshausen 0.027, 836 g Li_2CO_3 im Liter, Fresenius (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 278). Quelle von Freyersbach 0.01197 g im Liter. Birnbaum (*Ber.* **17**, 1614). In Mineralquellen Euböas Dambergis (*Ber.* **25**, 99). Im Mineralwasser von Schinznach, von Contrexeville. Dieulafait, (*Compt. rend.* **95**, 999). — Die Soolmutterlaugen von Dürkheim (11.09), Kissingen (12.85) und Theodorshall bei Kreuznach (14.53) enthalten in 1000 T. die beigesetzten Mengen LiCl. Kirchhoff u. Bunsen (*Pogg.* **113**, 358; *J. B.* **1861**, 1092). Das Wasser der Themse und anderes Wasser Londons sind lithiumhaltig. A. u. F. Dupré (*Phil. Mag.* [4] **20**, 373; *J. B.* **1860**, 118). Lithiumverbindungen finden sich in den Borsäurefumarolen Toskanas. (*Hofmann's Report. by the Juries* **1863**, 85; *Techn. J. B.* **1863**, 354). Im Wasser des mittelländischen Meeres um so mehr, je mehr dasselbe mit vulkanischem Boden in Berührung war. De Luca (*Gaz. chim. ital.* **10**, 46). In ziemlich erheblichen Mengen im Wasser des toten Meeres, Dieulafait (*Compt. rend.* **94**, 1352). In nicht unbeträchtlichen Mengen in jedem Meerwasser. Dieulafait (*Compt. rend.* **88**, 656; **89**, 453). Marchand (*Compt. rend.* **88**, Nr. 21). Kirchhoff u. Bunsen. Die Asche des Rebstocks, vieler Cerealien der Pfalz, die des Seetangs, sowie viele russische Potaschen sind lithiumhaltig. Bunsen u. Kirchhoff. Die Asche von Zuckerrüben enthält 0.01 % Li, Truchot (*Compt. rend.* **78**, 1022). In gewissen Rückständen von Schlempekohle fand v. Lippmann 0.03 % Li, *Ber.* **30**, 3037. Nach W. O. Focke (*Abhandl. des naturw. Vereins zu Bremen* **3**, 270; *Naturforscher* **1872**, 307) findet es sich in vielen Pflanzenaschen gelegentlich, in anderen als wesentlicher Bestandteil, dann vorzüglich in den Blättern und seltener in Stengeln und Blüten. Regelmäßig oder doch häufig fand es sich in den europäischen Thalictrumarten, in vielen Arten der Gattungen *Carduus*, *Cirsium*, *Salvia*, in *Samolus Valerandi*, in dieser um so reichlicher, je üppiger die Pflanze, und nur spurweise in verkümmerten Exemplaren, in *Lathyrus tuberosus* von 15 verschiedenen Standorten. Lithiumhaltige Salvien und Thalictren fanden sich von einem lithiumfreien *Convolvulus* umrankt. Focke. Zuckerrohr, Kakao, Kaffee, Tee und Rübe sind lithiumfrei. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, 216). Ausführliche Zusammenstellung noch vieler anderer Lithium führender und Lithium nicht führender Pflanzen, Tschermak (*Z. f. landw. Versuchswes. in Oesterreich* **2**, 560). — Die Asche des Tabaks ist lithiumhaltig, Bunsen u. Kirchhoff, Grandeau; die des Pfälzer Tabaks enthält viel, die des amerikanischen wenig Lithium. F. Schulze (*Lehrb. der Chem. für Landw.*, Leipzig 1866, **1**, 574). Europäische und mehr noch kolumbische Tabake sind in der Regel, nordamerikanische und brasilianische seltener stark lithiumhaltig. Focke. — Lithiumsalze vermögen bei der Vegetation des Klees und Hafers die Kaliumsalze nicht zu ersetzen, Lucanus (*Landwirtsch. Versuchsst.* **7**, 363; **8**, 128); sie bewirken eine Vergiftung der Pflanzen (Buchweizen, Sommerroggen) und wirken auch bei Anwesenheit von Kalisalzen schädlich. Nobbe, Schröder u. Erdmann (*das.* **13**, 321).

Spektralanalytisch konnte Lithium in der Asche von Milch und Blut in der Pfalz genährter Tiere nachgewiesen werden. Bunsen u. Kirchhoff. Bence-Jones (*Phil. Mag.* [4] **29**, 394; **30**, 59; *J. B.* **1865**, 670) fand bei Menschen und Meerschweinchen weder Organe noch Sekretionen lithiumhaltig, Mermet u. Delachanal (*Ber.* **7**, 1039) fanden in einem Darmstein eines Störs 0.08 % Li_2O neben $CaHPO_4$. Im normalen Menschenharn: Schiaparelli u. Peroni (*Gaz. chim. ital.* **10**, 390).

Im Sonnenspektrum nachgewiesen: Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *Compt. rend.* **86**, 317. Nicht mit Bestimmtheit: Hutchins u. Holden (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [3] **34**, 451.

B. *Darstellung von Lithiumsalzen.* — I. *Aus Triphylin.* — Man löst grob ge-

stoßenen Triphylin unter allmählichem Zusatz von HNO_3 in konz. HCl, gießt die Lösung vom ungelöst gebliebenen Rückstande ab, verdampft sie zur Trocknis und erhitzt, bis die freie Säure verjagt ist. Die zurückbleibende fein gepulverte M. wird mit Wasser ausgekocht, wobei alles Eisen als $FePO_4$ ungelöst bleibt, die Chlorverbindungen der Alkalimetalle, des Mangans und Magnesiums in Lösung gehen. Man kocht die Lösung nach Zusatz von überschüssigem $Ca(OH)_2$ bei Luftzutritt, filtriert wenn das abgeschiedene Manganohydroxyd braunschwarz geworden ist, fällt das Calcium durch eine Mischung von Ammoniumkarbonat und -hydroxyd, filtriert wieder, verdampft, verjagt die Ammoniumsalze und schmilzt den Rückstand von LiCl und wenig NaCl. H. Müller (*Ann.* **85**, 251, **1853**, 337). Später setzt H. Müller (*Ann. Chim. Phys.* [3] **45**, 350; *J. B.* **1855**, 340) vor dem Abdampfen zur Trocknis noch Ferrichlorid hinzu, fällt statt durch $Ca(OH)_2$ durch BaS und entfernt das überschüssige Baryum durch die richtige Menge Schwefelsäure. — Fuchs (*J. prakt. Chem.* **5**, 319) fällte Ferriphosphat durch Ammoniak, Mangan durch Ammoniumsulfid.

II. *Aus Lepidolith, Petalit, Spodumen oder anderen lithiumhaltigen Silikaten.* — 1. Man setzt ein Gemenge von 1 T. fein gepochtem Lepidolith mit etwas mehr als $^1/_2$ T. Gips einer zweistündigen Rotglühhitze aus, so daß die Masse zusammensintert aber nicht schmilzt, laugt mit heißem Wasser aus, engt die Lösung, welche fast die Gesamtmenge der Alkalimetalle und des Mangans als Sulfate, außerdem etwas Thonerde und Gips enthält, auf ein kleines Volum ein, läßt Gips und K_2SO_4 auskristallisieren und fällt durch ein Gemisch von NH_3, Ammoniumsulfid und -oxalat die außer den Alkalimetallen vorhandenen Metalle. v. Hauer (*J. prakt. Chem.* **68**, 310; *J. B.* **1856**, 326). — 2. Man glüht ein Gemenge von 1 T. gepulvertem Lepidolith mit 4 T. $CaCO_3$ und $^1/_2$ T. NH_4Cl, trägt die Masse in Wasser ein, kocht aus, filtriert, fällt die warme Lösung mit Ammoniumkarbonat, beseitigt das $CaCO_3$, dampft das Filtrat zur Trocknis ein und glüht, wobei ein Gemenge von Alkalichloriden hinterbleibt. Dieses ist L. Smith's (*Ann.* **159**, 82) Methode zur Bestimmung der Alkalimetalle in Silikaten, nur mit halb soviel $CaCO_3$ und NH_4Cl. Mit 1 T. $CaCO_3$ und $^1/_4$ NH_4Cl, werden nur 82 % der Alkalimetalle aufgeschlossen. Kraut. — Mallet (*Sill. Am. J.* [2] **22**, 349; *J. B.* **1856**, 327) wendet auf 1 T. Spodumen 3 bis 4 T. Kalk und $^3/_4$ T. NH_4Cl, Allen (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 367; *J. prakt. Chem.* **87**, 480; *J. B.* **1862**, 118) ein Gemenge von Kalk und $CaCl_2$ an.

Das Aufschließen des Lepidoliths kann ferner geschehen: a) durch Schmelzen für sich, Al. Müller (*Dingl.* **138**, 303; *J. B.* **1855**, 340), Schrötter (*Wien. Acad. Ber.* **50** [2], 268; *J. B.* **1864**, 186); — b) durch Glühen 1) mit 4 T. $BaCO_3$ oder $Ba(NO_3)_2$, Arfvedson; 2) mit 2 T. Kalk, Arfvedson u. viele andere; 3) mit $^1/_4$ Kalk, Lunglmayr (*N. Jahrb. Pharm.* **20**, 272; *J. B.* **1863**, 182); 4) mit 2 T. gebranntem Eisenvitriol, Fuchs; 5) durch Schmelzen mit 2 T. Bleiglätte, Quesneville (*J. Pharm.* **16**, 194; *N. Tr.* **22**, 1, 257); 6) durch Glühen des mit Kohle gemengten Lepidoliths im Chlorstrome. Setterberg (*Berzel. J. B.* **16**, 98). Die aufgeschlossene Masse wird entweder mit HCl (a, b 1) zersetzt und zur Trocknis verdampft, oder mit HCl zersetzt und nach Zusatz von H_2SO_4 verdampft (2), oder mit konz. H_2SO_4 allein (a, b 3) zersetzt, worauf man unter Zusatz von Kalk mit Wasser auskocht, Lunglmayr, oder sie wird in HNO_3 gelöst (5). Auch kann man die nach (2) aufgeschlossene Masse mit W. und Schwefelsäure, die man bis zur sauren Reaktion zusetzt, auskochen. Werner (*J. prakt. Chem* **12**, 55). Wird der nach (2) aufgeschlossene Lepidolith gepulvert, mit W. zu einem Mörtel angerührt und unter W. 3 Monate hingestellt, so gibt er jetzt an kochendes W. das Lithium ab, Fuchs (*J. prakt. Chem.* **5**, 320); ebenso entzieht man dem mit 2 T. Kalk im Flammofen bis zum Sintern geglühten Lepidolith das Lithium, wenn man ihn wiederholt unter Zusatz von Kalk mit W. auskocht. Mitscherlich (*Lehrb.* 2, 85). Dem nach (4) behandelten Lepidolith entzieht kochendes W. das Lithium zugleich mit Thonerde, Eisen und Mangan. Fuchs.

Bereitet man ein Gemenge, entweder von 10 T. gepulvertem Lepidolith, 10 T. $BaCO_3$, 5 $BaSO_4$ und 3 K_2SO_4, oder von 10 Lepidolith, 3 Kalk, 3 wasserfreiem Gips und 3 K_2SO_4 und schmilzt eines dieser beiden Gemenge, so bildet sich eine zähe, untere und eine dünnflüssige, obere Schicht, welche letztere ausgeschöpft, nach einigem Abkühlen abgegossen, oder nach völligem Erkalten abgelöst werden kann. Sie enthält $BaSO_4$, $CaSO_4$, kleine Mengen Mangan, Thonerde und Alkalien und gibt letztere an kochendes W. ab. Troost.

c) Auch Säuren zerlegen den Lepidolith: H_2SO_4, wenn man mit dieser digeriert und abdampft, C. G. GMELIN und JOSS (*J. prakt. Chem.* **1**, 139), oder damit zum Schmelzen und Austreiben der überschüssigen Schwefelsäure glüht, A. MÜLLER, oder wenn man ihn mit konz. H_2SO_4 zu Backsteinen formt und diese glüht, REICHARDT. Oder man mengt den Lepidolith mit Flußspat und konz. H_2SO_4 und verbindet das Aufschließen mit der Darstellung von H_2SiFl_6. STOLBA (*Dingl.* **198**, 225; *J. B.* **1870**, 307), LECOCQ LE BOISBAUDRAN (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 551; *C.-B.* 1872, 547). —

3. *Darstellung im grossen.* — Fein gemahlener und gesiebter Lepidolith wird mit warmer konz. H_2SO_4 zu einem dünnen Brei angerührt und solange digeriert, bis die Masse in Klumpen verwandelt ist. Dieselbe wird dann in einem Flammofen calciniert und noch warm mit W. ausgelaugt. Das Aluminium wird durch Zusatz von K_2SO_4 und Eindampfen in der Siedehitze als Alaun entfernt, der noch verbleibende Rest mit Kalkmilch gefällt. Darauf werden sämtliche Metalle durch Zusatz von $BaCl_2$ in Chloride übergeführt, zur Trocknis gedampft, und LiCl und $CaCl_2$ mit abs. A. ausgezogen. Nach Entfernung desselben wird das Calcium mit $(NH_4)_2C_2O_4$, ev. Spuren von Schwermetallen mit $(NH_4)_2S$ entfernt und das Lithium nach dem Eindampfen im Silberkessel mit NH_3 und Ammoniumkarbonat als Karbonat gefällt. FILSINGER (*Arch. Pharm.* [3] **8**, 198; *Dingl.* **219**, 183, **222**, 271, 385).

PETERSON verfährt ähnlich, macht jedoch den Lepidolith durch Schmelzen im Flammofen und Abschrecken mit Wasser leichter aufschließbar. Er digeriert gleiche T. Lepidolithpulver und konz. H_2SO_4 erst einige Stunden in der Wärme, dann 24 Stunden in der Kälte, kocht dann nach dem Verdünnen mit W. aus, filtriert und dampft auf 40° Bé ein, wodurch sich beim Erkalten alles Rubidium und Cäsium ausscheidet. Sodann scheidet er das Aluminium durch Zusatz von K_2CO_3 als Alaun ab und fällt in der Mutterlauge die Hauptmenge des Lithiums mittels Na_2CO_3, den Rest in ammoniakalischer Lösung als Li_3PO_4. Beide Lithiumsalze müssen noch gereinigt werden. (*Dingl.* **224**, 176.)

Zur Entfernung des mit dem Lithium in Auflösung gegangenen $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, u. a. Basen dienen Kochen mit Kalkmilch, mit $Ba(OH)_2$ oder mit BaS, worauf man überschüssiges Calcium zugleich mit dem etwa gelöst gebliebenen Al durch Ammoniumkarbonat, Baryum in gleicher Weise oder durch H_2SO_4 entfernt. Man verdampft die Lsg., entfernt die Ammoniumsalze durch Glühen und gewinnt aus dem noch bleibenden Gemenge von Salzen des Li, Na, K, Cs und Rb das Li wie folgt: 1. Es liegen Chlormetalle vor: α) durch Behandeln mit einem Gemisch von abs. A. und Aether nach gleichem Volumen, wodurch fast allein LiCl aufgelöst wird. RAMMELSBERG. Die hierbei ungelöst bleibenden Alkalichloride dienen als Lepidolithrückstand zur Darstellung von Rubidium- und Cäsiumsalzen (S. 190). β) Oder man fällt das Lithium mit $(NH_4)_2CO_3$ als Li_2CO_3 (vgl. bei Li_2CO_3). γ) Auch kann man die HCl durch Abdampfen mit HNO_3 entfernen, das $LiNO_3$ mit Kupfer glühen, mit W. LiOH ausziehen, die Lösung mit CO_2 behandeln und das Li_2CO_3 durch Kochen und Einengen ausscheiden. H. MÜLLER. — 2. Es liegen Sulfate vor: man verwandelt dieselben in Chloride, oder man fällt aus ihrer Lsg. Li_2CO_3 durch Kochen und Abdampfen mit Na_2CO_3. — Bei FUCHS' Darstellungsweise (s. oben) wird eine Lösung (von LiOH?) erhalten, welche mit CO_2 gesättigt, abgedampft und mit alkoholhaltigem W. von K_2CO_3 befreit, Li_2CO_3 hinterläßt.

III. *Aus lithiumhaltigen Thonen.* — Diese werden fein gepulvert mit gleichfalls fein gepulvertem Kalkstein, Dolomit oder Magnesit und der $1^1/_2$ bis 2fachen Menge Alkalihydroxyd, -karbonat, oder -sulfat und Kohle längere Zeit bis zur Sinterung erhitzt. Das entstehende Aluminat wird gelöst und mit CO_2 zersetzt, wodurch das Lithium in dem ersten Teile als Karbonat gemischt mit $Al(OH)_3$ ausfällt. MÜLLER (*Chem. Ztg.* **1880**, 618).

C. *Absolute Reindarstellung von Lithiumsalzen.* — Keines der so erhaltenen Lithiumsalze ist völlig rein; das Li_2CO_3 enthält Ca, Mg, Na und Cl, DIEHL, das des Handels oft 8—10 % basisches Magnesiumkarbonat STAS; das LiCl erweist sich spektroskopisch geprüft als natriumhaltig. Zur Trennung von Calcium werden die gemischten Phosphate in verd. H_2SO_4 gelöst, die Lösung mit Bleiacetat zersetzt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit H_2SO_4 aufgenommen, wieder verdampft, und das Li_2SO_4 mit sd. A. ausgezogen. WURTZ (*Monit. scientif.* [3] 2, 855). Zur Reinigung namentlich für Atomgewichtsbestimmungen verfahren K. DIEHL (*Ann.* **121**, 93; *J. B.* **1862**, 116) und STAS (*Atomgew. u. Proport.* 279) folgendermaßen:

1. Man entfernt aus der Lösung des unreinen LiCl das Ca durch $(NH_4)_2C_2O_4$, Mg durch $Ba(OH)_2$, Ba durch H_2SO_4, verdampft in einer Platinschale, glüht, zieht mit abs. A. aus und verdampft die alkoholische Lsg. Es bleibt natriumhaltiges LiCl zurück, dessen wss. Lsg. man mit Ammoniumkarbonat fällt. Man preßt das Li_2CO_3, löst es in HCl, fällt wieder durch Ammoniumkarbonat und wiederholt diese Operation so lange, bis die Niederschläge sich im Spektralapparat als natriumfrei erweisen, was man durch 30-maliges Fällen und Wiederlösen erreicht. So dargestellt enthält das Li_2CO_3 noch LiCl, welches sich nicht durch Auskochen oder Auswaschen mit W., wohl aber dadurch entfernen läßt, daß man mit H_2SO_4 zersetzt, glüht, den Rückstand in viel W. löst, mit Barytwasser von H_2SO_4 befreit, und aus der erhaltenen Lösung von LiOH durch Abdampfen mit Ammoniumkarbonat Li_2CO_3 fällt. K. DIEHL. — 2. Man löst das Li_2CO_3 in einer nicht zur Neutralisation ausreichenden Menge HCl, leitet H_2S ein, läßt im Sonnenlichte absitzen und die Lösung farblos werden, fällt durch Kochen aufgelöstes Li_2CO_3 und $MgCO_3$, entfernt Ca durch $(NH_4)_2C_2O_4$, den Rest des Mg mit $Ba(OH)_2$, das $Ba(OH)_2$ mit $(NH_4)_2SO_4$ verdampft und schmilzt. Das zurückbleibende LiCl wird in einer möglichst kleinen Menge abs. A. gelöst, mit gleichviel Ae. vermischt und diese Lösung in einer aus Schnee und Kochsalz bereiteten Kältemischung zwei Stunden abgekühlt, wobei NaCl und KCl niederfallen. Man erhält durch Abdampfen ein noch natriumhaltiges LiCl, welches man 7 mal der folg. Behandlung unterwirft: Man löst es in seinem Gewicht W., gießt die Lsg. in eine Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ in konz. NH_3, erhitzt im Wasserbade bis zur Ammoniakentwicklung und solange noch Li_2CO_3 niederfällt, wäscht den Niederschlag durch Verdrängen mit ammoniakhaltigem Wasser, entfernt das NH_3 durch Erhitzen, löst das Li_2CO_3 in HNO_3 und fällt es wieder mit $(NH_4)_2CO_3$ wie oben. Oder man löst das Li_2CO_3 in W. durch anhaltendes Einleiten von CO_2, kocht bis $^3/_4$ niedergefallen sind, verwandelt das Karbonat durch Ueberleiten von Salzsäuregas bei 160—170° in LiCl und schmilzt dieses. STAS.

D. *Darstellung des Metalls.* — A. *Durch Elektrolyse.* — 1. Man zersetzt in einem dickwandigen Porzellantiegel über der Flamme geschmolzenes LiCl mit Hilfe von 4 bis 6 Kohlenzinkelementen durch einen galvanischen Strom, welcher von einer spitzen Gaskohle aus durch das LiCl in einen stricknadeldicken Eisendraht übergeht. An dem unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchenden Draht erscheint nach wenigen Sekunden ein dem Draht anhängender Regulus, welcher nach 2 bis 3 Minuten die Größe einer kleinen Erbse erreicht. Um ihn zu gewinnen, schiebt man einen flachen eisernen Löffel durch das geschmolzene LiCl, hebt den Regulus mit dem darin stehenden Poldraht heraus, entfernt den Draht aus dem noch flüssigen Metalltropfen, welcher durch einen Ueberzug von LiCl vor der Entzündung geschützt bleibt, kühlt den Löffel in Steinöl ab und löst das Metallkorn mit einem Messer ab. BUNSEN u. MATTHIESSEN. TROOST zersetzt das LiCl in einem gußeisernen Tiegel von 12 cm Höhe und 52 mm oberem Durchmesser, welcher mit einem Eisenblechdeckel luftdicht verschlossen ist. Eine Oeffnung im Deckel von 5 mm Weite dient zur Einführung des negativen Pols; in eine zweite von 31 mm Weite ist ein Blechrohr von 29 mm innerem Durchmesser eingefügt, welches bis zur Mitte des Tiegels hinabreicht und ein Porzellanrohr enthält, in welches der positive Pol mündet. Durch diese Anordnung wird vermieden, daß die am positiven Pol auftretenden Chlorgasblasen LiCl fortschleudern. Bei der Zersetzung sammelt sich das Lithium am negativen Pol und braucht erst nach Stunden gesammelt zu werden; auch kann man durch das Porzellanrohr neues LiCl nachschütten. S. auch H. SCHNITZLER (*Dingl.* **211**, 485; *C.-B.* **1874**, 592). — Nach TUCKER schmilzt man LiCl über dem Bunsenbrenner in einem Porzellantiegel, welcher eine fast bis zum Boden reichende Asbestwand enthält; auf der einen Seite derselben befindet sich als Anode ein Kohlenstab, auf der anderen als Kathode ein mit einer Oese versehener Eisendraht. Bei Anwendung eines Stromes von 5—7 Amp. und 100 Volt setzt sich das metallische Lithium in der Oese an. TUCKER (*J. Amer. Chem. Soc.* **24**, 1024). Die Ausbeute ist um so besser, je niedriger die Temperatur der Schmelze

ist. GUNTZ (*Compt. rend.* **117**, 732). Da nun eine Mischung gleicher Gewichtsteile LiCl und KCl bereits bei 450° schmilzt (vgl. LiCl), so benutzt man zur Elektrolyse am besten eine solche. Als positive Elektrode dient ein Kohlenstab von 8 mm Durchm., als negative ein Eisenstab von 3—4 mm Dicke. Geeignet sind 20 Volt und 10 Amp. Das so dargestellte Metall enthält 1—2 % Kalium. BORCHERS, (*Z. Electrochem.* **1895**, 39), elektrolysiert eine Mischung von geschmolzenem LiCl und NH_4Cl mit 5 Volt und 100 Amp. pro qm Kathode in der Weise, daß die Schmelze an der Oberfläche erstarrt und so das Metall vor Oxydation schützt.

2. Man elektrolysiert eine Lösung von LiCl in Pyridin unter Anwendung einer Kohleanode und einer Eisen- oder Platinkathode, bei einer Stromdichte von 0.2—0.3 Amp. für 100 qcm. KAHLENBERG (*J. of phys. Chem.* **3**, 601.) Man kann auch Lösungen von LiCl in solchen Flüssigkeiten, welche das metallische Lithium angreifen, benutzen (z. B. Alkohole), wenn man eine sehr hohe Stromdichte anwendet. PATTEN u. MOTT (*J. of Phys. Chem.* 8, 153).

B. *Auf rein chemischem Wege.* — 1. Entsteht, wenn man LiOH in einer tubulierten eisernen Retorte erhitzt und zuweilen metallisches Magnesium hinzugibt. WARREN (*Chem. N.* **73**, 284).

2. Es gelingt weder durch Erhitzen von Li_2CO_3 mit Kohle und $CaCO_3$, noch durch Zersetzung von LiOH mit Eisen nach den für Darst. des Kaliums angewandten Methoden (vgl. S. 3 u. 4) metallisches Lithium zu erhalten. TROOST. Aehnliche vergebliche Versuche wurden schon von KRALOWANSKY angestellt. Nach GUNTZ eignet sich jedoch das Verfahren von CASTNER (vgl. S. 3) sogar zur Darstellung im großen.

3. Hinterbleibt in Form von Kristallen beim Erhitzen von Ammoniaklithium im Vakuum auf 50°—60°. MOISSAN (*Compt. rend.* 127, 690). (Vgl. S. 247.)

E. *Eigenschaften.* — Silberweißes Metall, welches in geschmolzenem Zustande zwischen zwei Glasscheiben gepreßt einen Spiegelbelag von der Farbe und dem Glanz des polierten Silbers bildet. In dünner Schicht im auffallenden Licht tief rotbraun. DUDLEY (*Americ. Chem. J.* **14**, 185). Der Strich auf dem Probierstein ist grau, auf der frischen Schnittfläche läuft das Metall im ersten Augenblicke etwas gelblich an. — Härter als Natrium und Kalium, wird von Blei, Calcium und Strontium geritzt. — Sehr zähe, läßt sich wie Blei zu Draht ausziehen, welcher leichter als gleich dicker Bleidraht zerreißt, und durch Zusammenpressen bei gewöhnlicher Temp. schweißen. BUNSEN u. MATTHIESSEN. Auch läßt es sich zu papierdickem Blech an der Luft ausplatten. TROOST. — Spez. Gew. 0.5936; schwimmt daher auf Steinöl und ist der spez. leichteste bekannte feste Körper. — Spez. Wärme 0.9408 zwischen 26.5° und 99.77°, REGNAULT, (*Ann. Chim. Phys.* [3] **63**, 11); Leitfähigkeit bei 20° 20.4 (Ag = 100). — Härte 0.6 (nach MOHS), ROYDBERG (*Z. physik. Chem.* **33**, 353). — Schmilzt bei 180° und verdampft nicht in der Rotglühhitze, BUNSEN u. MATTHIESSEN, außer bei lebhafter Rotglut im Wasserstoffstrome; der hierbei austretende Wasserstoff zeigt beim Anzünden die weiße Flamme des brennenden Lithiums. TROOST. Schmilzt bei 186° und verflüchtigt sich unter Rotglut, KAHLBAUM (*Z. anorg. Chem.* **23**, 220), schmilzt bei 190°, GUNTZ (*brieflich an* KAHLBAUM).

Es wird durch trocknen Sauerstoff weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 180° angegriffen; es läßt sich an der Luft schmelzen und gießen, ohne daß die Oberfläche matt wird. TROOST. Der bleigraue Strich des Lithiums auf Papier widersteht der Oxydation länger als der des Kaliums und des Natriums. Das Metall entzündet sich erst weit über 180° und verbrennt an der Luft ohne Funkensprühen mit weißem, ungewöhnlich intensivem Lichte. BUNSEN und MATTHIESSEN. Es brennt ruhig mit weißer Flamme. TROOST. Ein 5 mg schweres Stück durchbohrt beim Verbrennen ein Glimmerblatt und bewegt sich während des Verbrennens in Schlangenwindungen. Es schwimmt und oxydiert sich auf W. wie Natrium, doch ohne zu schmelzen. — Auf kochendem S, im Cl-, Br- und J-dampfe verbrennt es (schon bei gewöhnlicher Temperatur, TROOST) mit außerordentlichem Glanze und blendend weißem Lichte; ebenso in Fl,

MOISSAN. Es verbrennt in trockenem CO_2 beim Erhitzen, wird von HCl und verd. H_2SO_4 unter stürmischer Gasentwicklung gelöst, von kalter konz. H_2SO_4 langsam angegriffen, von rauchender und gewöhnlicher HNO_3 so heftig oxydiert, daß es schmilzt und sich entzündet. — Absorbiert Stickstoff, OUVRARD (*Compt. rend.* **114**, 120), schon in der Kälte, DESLANDRES (*Compt. rend.* **121**, 886), weit unter Rotglut unter lebhafter Feuererscheinung, GUNTZ. Verbindet sich direkt mit allen Gasen, mit Ausnahme derjenigen der Argongruppe. Verbindet sich in der Hitze mit H (vgl. S. 242), N (vgl. S. 245), P; bei etwas erhöhter Temperatur lebhaft mit As und Sb, LEBEAU (*Compt. rend.* **130**, 502; **134**, 231), C (vgl. S. 267), Si, MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, 1083). — Es reduziert Silicumdioxyd Glas und Porzellan unter 200°, BUNSEN u. MATTHIESSEN. Es gibt mit verschiedenen Metallen Legierungen.

Bei Anwendung von W. als Erregungsflüssigkeit elektrisch positiver als Calcium, Strontium, Magnesium, dagegen dem Kalium und Natrium gegenüber elektrisch negativ. BUNSEN u. MATTHIESSEN.

Einzelpotential des Lithiums, berechnet aus der Bildungswärme von LiCl 2.41; gemessen an einer gesättigten Acetonlösung 2.53 Volt, PATTEN und MOTT (*J. of Phys. Chem.* **8**, 153).

Refraktionsäquivalent für den Strahl von unendlicher Wellenlänge: 2.97, KANONNIKOW (*Ber.* **1884**, 157). — Atomvolumen gleich dem des Wasserstoffs und Natriums, TRAUBE (*Ber.* **25**, 2524).

Das Lithium ist *einwertig.* — Atomgewicht = 7.022, im Mittel der Grenzzahlen 7.020 und 7.024, für O = 16, N = 14.044, Cl = 35.457, Ag = 107.93, STAS. Zu diesen Werten gelangte STAS (*Untersuch. über Atomgewichte u. Proport.* 297) durch Bestimmung des Chlors im LiCl und durch Umwandlung von LiCl in $LiNO_3$.

Tab. der wichtigsten Atomgewichtsbestimmungen.

At.-Gew.	Beobachter	Methode.
7.022	STAS	vgl. oben.
7.026	DIEHL (*Ann.* **121**, (1862) 116)	aus Li_2CO_3.
7.022	TROOST (*Compt. rend.* **54**, (1862) 366)	Best. v. Cl in LiCl. Zers. v. Li_2CO_3 mit SiO_2 od. H_2SO
6.946	MALLET (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **22**, 349; *J. B.* **1856**, 327)	aus LiCl.
6.659	BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl. **5**, 128)	durch Ueberf. v. Li_2CO_3 in Li_2SO_4.
6.89 (±0.01)	DITTMAR (*Roy. Soc. Edinburg* **35**, [2] 429)	
7.03	Intern. At.-Gew. Komm. (*Ber.* 1905 Tafel).	berechnet.

Durch Messung der Abnahme der Dampftension beim Auflösen von Lithium in Quecksilber fand RAMSAY (*Chem. N.* **59**, 174) den Wert 7. Vgl. auch HEYCOCK und NEVILLE (*C.-B.* **1889**, 1042). Aeltere Bestimmungen von ARFVEDSON, VAUQUELIN, KRALOWANSKI, C. G. GMELIN, HERMANN, HAGEN und TROOST differieren von 6.08—10.73.

F. *Lithiumsalze.* — Die Lithiumsalze sind farblos, falls nicht die Säure gefärbt ist, sie sind leichter schmelzbar und leichter zersetzbar durch Hitze als die entsprechenden Kalium- oder Natriumsalze. Mit Na_2CO_3 auf Platinblech geschmolzen, bewirken sie (insofern Lithiumperoxyd gebildet werden kann, TROOST) ein dunkelgelbes Anlaufen desselben am Rande. BERZELIUS. Wie die Kalium- und Natriumsalze sind sie im Schmelzraum der Gasflamme völlig flüchtig, BUNSEN; das LiCl verdampft schon beim Schmelzen spurenweise, vollständig bei Weißglut im Salzsäurestrome. STAS. Flüchtigkeit (vgl. S. 8), die des NaCl als 1.00 gesetzt, des LiCl 0.739, des Li_2CO_3 0.114. Bei der Verflüchtigung färben sie den über der Probe befindlichen Teil der Flamme karminrot; diese Färbung wird durch kleinere Mengen Kaliumsalz nicht verhindert, größere Mengen Kaliumsalz geben der Flamme einen Stich ins Violette. Die Färbung ist bei Gegenwart von wenig Natrium gelblichrot, bei mehr Natrium rötlichgelb, wird durch noch mehr Natrium verdeckt, aber zeigt sich nach STEIN (*J. prakt. Chem.* **31**, 360; *Ann.* **52**, 243) noch bei 1 Lithium auf 2580 Natrium,

wenn man die geschmolzene Probe mit Talg tränkt und in der Flamme nicht zu stark erhitzt. Bei Gegenwart von Ba und Na tritt zuerst die gelbe Natrium-, dann die grüne Baryumflamme, endlich die rote Lithiumflamme auf. CHAPMAN (*Chem. Gaz.* **1848**, 188; **1850**, 441; *J. B.* **1847** u. **1848**, 962; **1850**, 597). Alkohol, welcher ein Lithiumsalz gelöst enthält, C. GMELIN, mit Lithiumsalzen getränktes Papier oder Docht, TURNER (*Edinb. J. of Sc.* **2**, 267; **4**, 113; *Schw.* **47**, 41), verbrennen mit karminroter Flamme. Lithiumhaltige Mineralien, überhaupt Lithiumsalze mit schwerflüchtigen oder nichtflüchtigen Säuren zeigen die Flammenfärbung besonders lebhaft, wenn sie mit 1 T. $KHFl_2$ und $4^1/_2$ T. $KHSO_4$, TURNER, oder statt dessen mit 1 T. Flußspat und $1^1/_2$ T. NH_4Cl, BERZELIUS, am besten, wenn sie mit Gips zusammengeschmolzen werden. BUNSEN. Durch ein Indigoprisma betrachtet erscheint die Flamme der Lithiumsalze bei dünnerer Indigoschicht unverändert karminrot, sie wird bei dickerer Schicht schwächer und verschwindet an einer Stelle des Prismas, welche noch rote Kaliumstreifen hindurchläßt. Mit Kaliumsalzen (oder Kalium- und Natriumsalzen) gemengte Lithiumsalze bewirken, daß die Flamme, verglichen mit der reiner Kaliumsalze, bei dünnerer Indigoschicht heller rot erscheint und durch dickere Indigoschichten deutlich geschwächt wird, während die Kaliumflamme nicht merklich an Intensität abnimmt. CARTMELL. BUNSEN. Die Lithiumflamme erscheint durch ein blaues Glas violettrot, durch ein violettes karminrot, sie verschwindet durch ein grünes. MERZ (*J. prakt. Chem.* **80**, 496; *J B.* **1860**, 608).

Das Spektrum der Lithiumsalze zeigt als Hauptlinien eine glänzend rote Linie (Li α) und eine schwächere gelbe (Li β), KIRCHHOFF u. BUNSEN, in der sehr heißen Wasserstofflamme außerdem eine blaue Linie. TYNDALL.

Spektralinien des Lithiums. (KAISER, *Handb. d. Spektr.* Bonn, 1902.)

Wellenlänge	Schwingungszahl	Int.	Wellenlänge	Schwingungszahl	Int.
8127.3	3 8192	?	3718.9	8 3721.15	3
6708.2	6 66 0.08	10	3670.6	9 3672.01	1
6103.77	3 6103.77*	10	3232.77	4 3232.77*	8
4972.11	4 4972.11*	7	2741.39	5 2741.39*	6
4602.37	4 4602.37*	9	2562.60	6 2562.60*	5
4273.44	5 4273 44*	5	2475.13	7 2475.33	4
4132.44	5 4132.44*	8	2425.54	8 2425.56	3
3985.94	6 3985.94*	3	2394.55	9 2394.25	1
3915.2	6 3915.40	6	2373.9	10 2373.15	?
3838.3	7 3835.47	1	2359.4	11 2364.22	?
3794.9	7 3795.25	5			

Im Funkenspektrum tritt gegenüber dem Bogenspektrum keine neue Linie auf. EDER u. VALENTA (*Denkschr. d. Wiener Akad.* **67**).

Einige Unterschiede zwischen Knallgasspektrum und Bogenspektrum zeigen sich in der ersten Nebenserie. RAMAGE (*Chem. N.* **87**, 2). LiCl gibt im Gegensatz zu den anderen Alkalichloriden in der Knallgasflamme ein reines Linienspektrum. HARTLEY (*Trans. Roy. Soc.* **105**, 161).

Umkehrung der Li-Linie in der Glühhitze konnte bei LiCl nur bei Gegenwart von Na- und K-Dämpfen beobachtet werden. LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 132, 350, 494). Wie im Spektrum der übrigen Alkalimetalle können auch in dem des Lithiums Linien paarweise auftreten, HAGENBACH (*Wiedem. Ann* **314**, 729) für die Linie 4603. — Die Wellenlängendifferenz 1.04 entspricht jedoch dem Gesetz von KAISER u. RUNGE (*Ber. Berl. Akad.* **28**, 555) nur ganz annährungsweise. RAMAGE (*Chem. N.* **87**, 2) bezweifelt die Richtigkeit der ersteren Beobachtung. Das ultraviolette Spektrum ist schwach und besteht aus sechs Linien. SCHÖNN (*Wiedem. Ann.* [2] **9**, 483; **10**, 143) aus 13 Linien, von denen elf lang sind. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **41**, 84); vgl. auch LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 122). Phosphoreszenzspektrum, BROOKS (*Chem. N.* **64**, 30). CROOKES (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 562).

Sonstige Literatur über das Lithiumspektrum: FIZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, 436); FRANKLAND (*Phil. Mag.* [44] **22**, 472); MÜLLER (*Pogg. Ann.* 11 … *Mag.* **1864**, 139). MASCART (*An. sc. Ec. norm.* **1866**); KUHLMAN … (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 202); ROSCOE u. CLIFTON (*Pr* … BALLMANN (*Z. anal. Chem.* **14**, 297); GOUY (*Ann. Chi* … (*ibid.* **16**, 132); LIVEING u. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **28**, …

Soc. **174**, 215); KAISER u. RUNGE (*Ueber die Spektren der Elemente*, Berlin 1890); VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **5**, 45); DE GRAMMONT (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, 781); SCHUSTER (*Nature*, *London* **57**, 320); LECOQ DE BOISBAUDRAU (*Compt. rend.* **77**, 1152).

Das Lithiumsulfat, -phospat, -chlorid und -fluorid gibt im Vakuum ein schönes, meist bläuliches Kathodenlicht; Nitrat, Karbonat und Hydroxyd sind dagegen unwirksam. Mit Lithiumsalzen bedeckte Kathoden geben ein hellrotes Licht, das aus einer roten und einer orangegelben Linie bestand. BROOKS (*Chem. N.* **62**, 239).

	Molekul. Leitfähigkeit $\lambda\ 10^7$		Ueberführungszahl des Anions n	
	Beob.	Berechn.	Beob.	Berechn.
LiCl	70	70	0.70	0.70
LiJ	76	71	0.70	0.70
LiOH	150	161	0.86	0.87
$^1/_2$ Li_2SO_4	51	53	0.62	0.60

Die Beweglichkeit n 10^7 des Lithiumions ist = 21. KUSCHEL (*Wiedem. Ann.* [2] **13**, 289).

Die Bildungswärme löslicher Lithiumverbindungen wurde nach dem Gesetz der thermischen Substitutionskonstanten von TOMMASI berechnet. (*Compt. rend.* **98**, 368.)

Die Lithiumsalze sind meistens in W. ll., mehrere von ihnen sind sehr zerfließlich und kristallisieren erst bei monatelangem Stehen über konz. H_2SO_4. Sie sind nach RAMMELSBERG mit den Natriumsalzen isomorph. Aus ihren konz. Lösungen fällen K_2CO_3 und Na_2CO_3 Li_2CO_3; Ammoniumkarbonat fällt nur einen Teil des Lithiums als Karbonat und nicht bei Gegenwart von viel Ammoniumsalzen. K_2HPO_4 oder Na_2HPO_4 fällt die Lithiumsalze in der Kälte erst bei Zusatz von NH_3, KOH oder NaOH, das Gemisch eines Lithiumsalzes mit Na_2HPO_4 trübt sich jedoch beim Kochen oder Abdampfen. BERZELIUS. S. Lithiumphosphat und Natrium-Lithiumphosphat. — Lithiumsalze geben mit einer Lösung von Kaliumstannochlorid eine weiße Fällung. HAGER (*Pharm. Centralh.* **25**, 291). H_2SiFl_6 fällt schwer lösliches Li_2SiFl_6, BERZELIUS, Pikrinsäure Lithiumpikrat, H. ROSE, LiFl ist gleichfalls unlöslich. CARNOT (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 250). Auch die konz. Lösung der Lithiumsalze wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, SERULLAS, $Al_2(SO_4)_3$, C. GMELIN, H_2PtCl_6, Oxalsäure und Weinsäure. ARFVEDSON. C. GMELIN. — LiCl und $LiNO_3$ lösen sich in abs. A., nicht aber Li_2CO_3, Li_2SO_4 und $Li_2C_2O_4$. — Mikroskopischer Nachweis: Lithiumsalze geben mit K_2CO_3 monokline Formen oder schneeflockenähnliche Gebilde, mit Na_2HPO_4 merkwürdige Sphärolithe, STRENG (*N. Jahrb. f. Min.* 21—42), kreuzförmige Durchwachsungszwillinge, HAUSHOFER (*Ber. Berl. Akad.* **1884**, 690).

Der Geschmack der Lithiumsalze ist dem der Natriumsalze ähnlich, sie finden verschiedentliche Anwendung als Heilmittel. Giftig; in der Wirkung den Kaliumsalzen ähnlich. HUSEMANN (*Arch. Pharm.* [3] **7**, 228). Die menschliche Haut ist für sie undurchlässig. HÜFNER, *Z. physiol. Chem.* **4**, 378). Toxische Wirkung, RICHET (*Compt. rend.* **102**, 57). Verhalten in den Pflanzen, GAUNERSDORFER (*Landw. Vers. Stat.* **34**, 171).

Verbindungen des Lithiums.

Lithium und Wasserstoff.

Erhitzt man Lithium auf 500° im Wasserstoffgase unter 0.76 m Druck, so absorbiert es 17 Vol. Wasserstoff, ohne sein Aussehen zu verändern. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, 811).

Lithiumhydrid. LiH. — 1. Man erhitzt in einem sehr schwer schmelzbaren Glasrohr metallisches Lithium in einem Eisenschiffchen unter Durchleiten

von Wasserstoff. Die Vereinigung geschieht unter Flammenerscheinung. — 2. Entsteht neben Lithiumkarbid beim Erhitzen von metallischem Lithium in einem Strom von Acetylen oder Aethylen. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 1273). — 3. Beim Erhitzen von Lithiumnitrid im Wasserstoffstrom. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 995). (Vgl. S. 245.) — Weiße sehr harte Masse, ähnlich dem Li_2O, nicht zerfließlich und an der Luft sehr langsam veränderlich. Scheint in Gegenwart überschüssigen Wasserstoffs bei der Erweichungstemperatur des Glases in Dampfform überzugehen. Bildungswärme $Li_{Lös.} + H_{Gas} = LiH_{Lös.} + 21.6$ Kal. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 997). $LiH_{Lös.} + nH_2O_{fl.} = H_2 + LiOH_{Lös.} + 31.6$ Kal. GUNTZ. Leitet die Elektrizität nicht. Schmilzt bei 680°, Dissoziationsdruck bei dieser Temperatur 27 mm. Beim Erhitzen im Stickstoffstrom bildet sich Nitrid, im Luftstrom Oxyd. 1 kg LiH entwickelt mit W. 2780 l Wasserstoff. GUNTZ (*Compt. rend.* **122**, 244). Cl greift erst etwas unter Rotglut an. Abs. A. gibt langsam Lithiumalkoholat und H; Bzl., Petroleum, Toluol sind ohne Einwirkung. MOISSAN.

			GUNTZ.
H	1	12.50	11.94
Li	7	87.50	86.72
LiH	8	100.00	98.66

Lithium und Sauerstoff.

A. *Lithiumoxyd, Lithion.* Li_2O. — 1. Man erhitzt kleine Mengen Lithium in einer Eisenschale im trockenen Sauerstoffstrome bis gegen 200° oder bis das Metall sich entzündet und verbrennt. Andere Metalle, in denen man Lithium erhitzt, werden rasch durchbohrt, Kalk läßt das Oxyd einsickern. Vgl. S. 245, Li_3N. — 2. Man erhitzt in einem Platintiegel ein Gemenge von Li_2CO_3 und Kohle, oder — 3. in einem Silbertiegel längere Zeit $LiNO_3$ für sich oder unter Zusatz von Kupfer. TROOST. — 4. Durch $1^1/_2$ tägiges Erhitzen von Li_2CO_3 im Wasserstoffstrom auf Rotglut. — 5. Durch Erhitzen von LiOH auf Rotglut. DITTMAR (*J. Soc Chem. Ind.* **3**, 138; **7**, 730). — Weiße, kristallinische Masse, nach 1. durch Spuren, HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 443), von Peroxyd gelblich gefärbt, TROOST; nach 3. erhalten nur träge in Wasser löslich, DITTMAR. Wird durch Kohle beim Glühen nicht zersetzt; P, S und Cl wirken auf LiOH, wie auf KOH. Greift Platin selbst in der Weißglut nicht an, TROOST, wenn Luftzutritt ausgeschlossen wird, DITTMAR.

$Li_2 + O = Li_2O_{fest} + 141.200$ Kal. BEKETOFF (*Bull. Petersb. Akad.* **32**, 186); + 147.600 Kal. GUNTZ. — Spez. Gew. 1.80. Molekularvolum 16.0 (O = 17). Kontraktion bei der Bildung aus Li und O: 61.4 %. BEKETOW (*J. russ. phys. Ges.* **1887**, 57). Bildet isomorphe Gemische mit Kalk. LEBEAU (*Compt. rend.* **138**, 1602).

B. *Lithiumhydroxyd.* LiOH. — 1. Das Lithiumoxyd löst sich in Wasser langsam unter kaum bemerkbarer Wärmeentwicklung zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen und starken Erhitzen des Rückstandes Lithiumhydroxyd hinterläßt. TROOST. — 2. Man kocht Li_2CO_3 mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ und W. mehrere Stunden, filtriert, dampft ab und schmilzt im Silbertiegel. ARFVEDSON. — 3. Man zerlegt Li_2SO_4 mit der berechneten Menge Barytwasser, filtriert, dampft in einer Retorte ab, wobei Kristalle niederfallen und schmilzt diese. C. G. G[illegible]

a) *Wasserfrei.* — Weiß. durchsichtig, schmilzt [illegible]
und scheint sich in der Weißglühhitze nicht zu v[illegible]
Von kristallinischem Bruche. In Geschmack, der Aet[illegible]

Wirkung auf Pflanzenfarben dem KOH und NaOH gleichend. ARFVEDSON. Verliert beim Schmelzen kein W., greift aber dabei Platin an. BERZELIUS. TROOST. Löst sich nicht in Aetheralkohol. W. MAYER. Wird in völlig trockenem Zustande bei 0° von Cl nicht angegriffen, gibt aber bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit eine dem Chlorkalk ähnliche Verbindung. KRAUT (*Ann.* **214**, 354). (Vgl. S. 256.) Verbindungswärme 83.3 Kal. TOMMASI (*Compt. rend.* **98**, 812).

			TROOST.
Li_2O	30	62.50	62.58
H_2O	18	37.50	37.42
LiOH	48	100.00	100.00

b) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Scheidet sich aus der durch Kochen am Rückflußkühler erhaltenen Lsg. von LiOH in A. von 96.8% beim Erkalten aus. Körniges Pulver. GÖTTIG (*Ber.* **20**, 2912).

	Ber.	GÖTTIG. Gef.
Li	21.21	21.29

c) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Aus der wss. Lsg. von LiOH scheiden sich beim Abdampfen kleine Körner ab. C. G. GMELIN. Die durch Verdunsten im Vakuum erhaltene, wenig hygroskopische Verbindung ist LiOH, H_2O. MURETOW (*Ber.* 5, 331). — 2. Durch Kochen von LiOH mit A. von 62.8%, Erkaltenlassen und Eindampfen. Mikroskopische körnige Gebilde und spießförmige Kristalle. GÖTTIG.

	Ber.	GÖTTIG. Gef.
Li	16.6	16.37

Verliert das Krystallwasser bei 100°, DITTMAR, bei 105—115°, LUNGE und NAEF (*Ann.* **219**, 147); wird bei Rotglut in Li_2O verwandelt. Seine Löslichkeit kann ausgedrückt werden durch die Formel $y = 6.6750 + 0.00346t + 0.0003t^2$. DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 730).

d) *Wässrige Lösung.* — LiOH zieht an der Luft Feuchtigkeit an, doch weniger rasch als NaOH. TROOST. Es zerfließt nicht an der Luft. ARFVEDSON. Es löst sich in W. unter Wärmeentwicklung, doch weniger reichlich als NaOH und anscheinend in h. W. nicht reichlicher als in k. Aus dieser Lsg. fällt A. einen Teil des LiOH. C. G. GMELIN. Das Vol. der Lsgg. ist kleiner als das des darin enthaltenen W. MAC GREGOR (*Roy. Soc. Canada* III, **19**, [1890]).

Erstarrungspunkt der wässerigen Lösung:

% LiOH	Erstarr.-P.	% LiOH	Erstarr.-P.	% LiOH	Erstarr.-P.
13.20	78.5	10 65	—17.4	6.66	—10.6
12.60	72.0	10.12	—16.45	5.86	—9.5
11.91	58.0	9.45	—14.8	4.99	—7.5
11.68	45.5	8.77	—13.4	4.05	—6.0
11.36	33.5	8.07	—12.5	3.20	—4.4
11.28	10.0	7.40	—11.5	1.39	—1.85

PICKERING (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 909).

Gefrierpunktserniedrigung von 100 ccm W. durch 1 g LiOH = 1.558. RAOULT (*Compt. rend.* 98, 510). Bildungswärme: Li + H_2O + Wasser = $LiOH_{verd.}$ + H + 49.100 Kal., Li + O + H = $LiOH_{Lös.}$ + 112.300 Kal.; verd. + 118.100 Kal. THOMSEN (*Therm. Unters.* III, 225). Bildungswärme einer LiOH-Lösung: Li_2 + O = 140.000 Kal., Li_2O + H_2O = 13.000 Kal., Li_2O + Aq = 26.000 Kal. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 311).

C. *Lithiumperoxyd.* a) *Wasserfrei.* — 1. Das durch Verbrennen von Lithium im Sauerstoffgase gebildete Lithiumoxyd ist durch einen Gehalt an Peroxyd gelblich gefärbt, daher entfärbt seine Lösung in HCl Indigo. TROOST. — 2. Das Lithium verschluckt bei schwachem Erhitzen in einem Sauerstoffstrome etwas Gas und verwandelt sich oberflächlich in Peroxyd. TROOST. — 3. LiOH und Li_2CO_3 scheinen sich beim Glühen an der Luft zum Teil in Peroxyd zu verwandeln; sie färben dabei den Platintiegel oberflächlich dunkelgelb oder olivengrün und greifen ihn stärker an, als andere Alkalien, vielleicht weil das Peroxyd Platinoxydlithium erzeugt. BERZELIUS. TROOST.

b) *Wasserhaltig.* — Bildet sich, wenn man die Verbindung $Li_2O_2,H_2O_2,3H_2O$ (vgl. D.) sieben Wochen lang im Exsikkator über P_2O_5 im Vakuum stehen läßt. Lösungswärme 1.19 bei 20°; Bildungswärme aus Li_2O 3.64 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, 1465).

			DE FORCRAND.
Li_2O	30	61.60	61.60
O (aktiv)	16	32.86	32.77
$0.15H_2O$	2.7	5.54	5.63 (a. d. Diff.)
Li_2O_2 mit $0.15H_2O$	48.7	100.00	100.00

D. *Verbindung von Lithiumperoxyd mit Wasserstoffperoxyd.* $Li_2O_2,H_2O_2,3H_2O$. — Man setzt zu einer Mischung von 300 cm 15%igem H_2O_2 mit einer Lsg. von 3.5 g Li_2O in 100 ccm W., 900 ccm abs. A., oder man verwendet in gleicher Weise 300 ccm H_2O_2 von 12%, eine Lsg. von 6.31 g Li_2O in 100 ccm W. und 450 ccm A. Allmählich setzen sich kleine, harte, glänzende, farblose Kristalle ab, im ersten Falle etwas wasserreicher als im zweiten. Lösungswärme in W. —4.50 Kal., in HCl +19.50 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **130**, 1465).

			DE FORCRAND.	
			1.	2.
Li_2O	30	22.38	22.15	22.99
2 O (aktiv)	32	23.87	22.56	25.05
$4H_2O$	72	53.75	55.29(a.d.Diff.)	51.96 (a. d. Diff.)
$Li_2O_2,H_2O_2,3H_2O$	134	100.00	100.00	100.00

Lithium und Stickstoff.

A. *Stickstofflithium, Lithiumnitrid.* Li_3N. — Man erhitzt metallisches Lithium in einem Eisennäpfchen im Stickstoffstrom auf dunkle Rotglut. Die Rk. erfolgt unter Erglühen. Schwammige, schwarze M., die an der Luft oder im Wasserstoffstrom NH_3 entwickelt. Die Gewichtszunahme betrug 50.28 und 51.54%, statt theor. 52.40%. OUVRARD (*Compt. rend.* **114**, 120). Das so erhaltene Lithiumnitrid enthält 2—8% Fe. Auch bei Anwendung eines Nickel-, Bergkristall-, oder Kohleschiffchens kann kein reines Nitrid erhalten werden. Silber- oder Platinschiffchen werden von geschmolzenem Lithium aufgelöst. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 995). Die Absorption findet schon in der Kälte statt, DESLANDRES (*Compt. rend.* **121**, 886), wenn der Stickstoff nicht ganz trocken ist. GUNTZ (*Compt. rend.* **121**, 946). In diesem Fall enthält jedoch das Reaktionsprodukt unangegriffenes Lithium. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 995). Rotbraun, entzündet sich beim Reiben. GUNTZ. Lösungswärme in W. 131.1 Kal. Bildungswärme $3Li_{fest} + N_{Gas} = Li_3N_{fest} + 49.5$ Kal. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 995). Wird durch H in LiH übergeführt. (s. S. 243.) GUNTZ.

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Lithium.* LiN_3. a) *Wasserfreies.* — Durch Umsetzung von Li_2SO_4 mit BaN_6 in farblosen, spießförmigen, häufig fächerartig gruppierten, anisotropen Kristallen, äußerst hygroskopisch, aus wenig W. umkristallisierbar. Ohne Wärmeentwicklung in W. l.; 100 T. W. lösen bei 10° 36.12 T.; bei 15.5° 62.07 T.; bei 16° 66.41 T.; 100 T. abs. A. lösen bei 16° 20.26 T. des Salzes. In Ae. unlöslich, reagiert alkalisch, kann unverändert eingedampft werden, zersetzt sich beim Erhitzen auch in feuchtem Zustande unter Detonation. Die Zersetzungstemperatur schwankt je nach

der Art des Erhitzens zwischen 115 und 298°. Explodiert nicht durch Schlag. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] 58, 277).

			CURTIUS u. RISSOM.	
N_3	42	85.71	86.02	85.67
Li	7	14.29	14.09	14.18
LiN_3	49	100.00	100.11	99.85

b) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man läßt eine mit LiOH neutralisierte Lsg. von N_3H an der Luft verdunsten. Farblose, glänzende Kristalle, l. in A., ll. in W., hygroskopisch. Verliert bei gelindem Erwärmen den Glanz, zerfällt bei weiterem Erwärmen. DENNIS u. BENEDICT (*Z. anorg. Chem.* **17**, 18; *J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 225).

		DENNIS u. BENEDICT.
N	10.46	10.17
Li	62.72	63.03
H_2O	26.82	(Diff.) 26.90
LiN_3,H_2O	100.00	100.00

C. *Lithiumimid.* — Bildung vgl. $LiNH_2$. Bildet sich nicht aus Lithium und Lithiumamid im Vakuum bei 460°. MENTREL (*Compt. rend.* **135**, 740; *Dissertation Nancy* **1902**; *C.-B.* **1903**, 1, 276)

D. *Lithiumamid.* $LiNH_2$. — Blankes Lithiummetall wird im NH_3-Strom schon in der Kälte sofort von einer blauweißen Kruste überzogen, dann jedoch nicht weiter verändert. — 1. Man erhitzt Lithium im Silberschiffchen auf ca. 400° unter Ueberleiten von gasf. NH_3, welches zuerst rapide, später etwas schwieriger angreift. TITHERLEY (*J. Chem. Soc.* **65**, 517). — 2. Durch Erhitzen einer Lösung von Lithium in flüssigem NH_3 auf 65—80°. So dargestellt glänzende, durchscheinende Kristalle, swl. in flüssigem NH_3, zersetzlich durch W. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, 690). Nach dem Erkalten aus langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln bestehende Kristallmasse, geschmolzen hellgrün, fast rein weiß. Schmelzp. 380—400°. TITHERLEY. Wird beim Erhitzen im NH_3-Strom auf 430° rötlich und gerät unter Entwicklung von N und H ins Sieden. Beim Erkalten im NH_3-Strom bildet sich wieder reines Amid. Im Vakuum beginnt die Gasentwicklung bei 370°. Bei 450° hinterbleibt ein weißes, an feuchter Luft unbeständiges Prod., wahrscheinlich Li_2NH, oder ein Gemisch von Imid und Nitrid. Zwischen 750—800° ist die Zersetzung vollständig. MENTREL. Zersetzt sich an der Luft und in k. W. verhältnismäßig langsam, in h. W. rasch zu NH_3 und LiOH; HCl bildet LiCl und NH_4Cl; schwierig unter Zers. in abs. A. lösl.; zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft rasch ohne Feuer zu fangen; bildet, mit Glas erhitzt, Lithiumsilikat; in einer H-Atmosphäre erhitzt, zersetzt und verflüssigt es sich sehr langsam als weißes Pulver. TITHERLEY (*J. Chem. Soc.* **65**, 517).

			TITHERLEY.
Li	7	30.76	30.43
N	14	60.26	60.87
2H	2	8.98	—
$LiNH_2$	23	100.00	

MOISSAN findet 30.14 Li und 69.10 NH_2. Letztere Zahl würde mit der theoretischen für NH_2 (69.24) gut übereinstimmen, doch ist aus dem Original zu ersehen, daß dieselbe wirklich für NH_3 gefunden ist.

E. *Lithiumammonium, Ammoniaklithium.* — Metallisches Lithium löst sich in flüssigem NH_3 erst mit roter, dann mit blauer Farbe. SEELY (*Chem. N.* **23**, 169).

a) *$LiNH_3$.* — Man leitet über metallisches Li, welches sich in einem U-Rohr befindet, bei gew. Temp. gasförmiges NH_3, wobei eine braunrote glänzende Flüssigkeit entsteht; diese wird, wenn die Absorption beendet ist, rasch auf 70° erwärmt, um das überschüssig absorbierte NH_3 zu entfernen. Fester Körper von braunroter Farbe, der sich an der Luft

entzündet. Obere Bildungsgrenze 70°. Zersetzt sich bei Berührung mit W. in NH_3, LiOH und H. Ist in flüssigem NH_3 mit blauer Farbe löslich und geht darin, bei gewöhnlicher Temp. langsam, bei 65—80° rasch, in Lithiumamid über. Erhitzt man es im Vakuum auf 50—60°, so entweicht NH_3 und es hinterbleibt kristallisiertes Lithium. Die ammoniakalische Lsg. reagiert mit S, P und J, und gibt mit C_2H_2 Lithiumacetylid-Acetylen. (s. d.) MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, 688). — Mit NH_4Cl reagiert die Lsg. unter Bildung von LiCl, NH_3 und H. MOISSAN (*Compt. rend.* **133**, 716).

			MOISSAN.			
			1	2	3	4
Li	7	29.16	28.07	28.40	28.72	28.82
NH_3	17	70.83	71.93	71.60	71.28	71.18
$LiNH_3$	24	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Li,3NH₃*. — Man läßt die blaue Lsg. von Li in flüssigem NH_3 24 Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen; die Lsg. nimmt dabei eine braunrote Farbe an. MOISSAN.

			MOISSAN.			
			1	2	3	4
Li	7	12.07	—	—	—	—
$3NH_3$	51	87.93	89.04	87.00	88.72	88.37
$Li,3NH_3$	58	100.00				

F. *Salpetrigsaures Lithium.* $2LiNO_2,H_2O$. — 1. Aus $AgNO_2$ und LiCl. J. LANG (*Pogg.* **118**, 285; *J. B.* **1862**, 99). — 2. Aus $Ba(NO_2)_2$ und LiCl VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **35**, 403). Kristallmasse von schwach alkalischer Reaktion, ll. in W. und A., an der Luft zerfließlich. J. LANG (*Pogg.* **118**, 285; *J. B.* **1862**, 99).

	In Wasserstoff getrocknet.		J. LANG.	VOGEL.
Li_2O	30	24.20	24.10	24.15
N_2O_3	76	61.30		61.36
H_2O	18	14.50	14.65	14.22
$2LiNO_2,H_2O$	124	100.00		99.73

G. *Salpetersaures Lithium.* $LiNO_3$. — Existiert wasserfrei und in Form verschiedener Hydrate. Die Untersuchung der magnetischen Rotation der Lsg. macht die Existenz solcher wahrscheinlich, W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **1893**, 57). Schon KREMERS beobachtete zwei verschiedene Formen. — 1. Das wasserfreie Salz kristallisiert bei 15° in derben schönen Kristallen, welche mit $NaNO_3$ isomorph sind. Es sind Kombinationen von R mit 0R; selten stumpft das Deuteroprisma ∞P2 die Mittelkanten des Rhomboeders ab. R — 105°40'. TROOST. Nach RETGERS (*Z. physik Chem.* **4**, 589) einfache Rhomboeder wie die von Kalkspat, hexagonal, a : b = 1 : 0.83. — Spez. Gew. gegen W. von 17°5 2.334. KREMERS (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67). 2.442 bei 15°. TROOST. Diese Zahlen bedürfen wahrscheinlich noch der Kontrolle, RETGERS. — 2. Unter 10° werden Nadeln mit 2½ Mol. W. erhalten, welche an der Luft rasch zerfließen. TROOST. — 3. DOTT (*Pharm. Journ.* **53**, 215) erhielt, durch Verdunsten bei 18° Kristalle mit 3 Mol. H_2O in langen, durchsichtigen Prismen, die bei 29.88° schmelzen. DONNAN u. BURT (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 37).

Molekularrotation auch GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, 831).

Magnetische Drehung in wäßriger Lösung: W. H. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **63**, 57).

Molekulare Zusammensetzung	Prozentische Zusammens.	Drehung bei 15°	Molekular-drehung	Molekulardrehung —Wasser
$LiNO_3$ + 2.994 H_2O	56.56	0.8661		
$LiNO_3$ + 10.821 H_2O	25.16	0.9477		
$LiNO_3$ + 17.261 H_2O	18.17	0.9637		

Schmilzt in gelinder Hitze zu einer klaren Flüssigkeit, ARFVEDSON bei 264°, CARNELLY, schmeckt wie Salpeter, ARFVEDSON, sehr stechend. VAUQUELIN. GMELIN. Das geschmolzene Salz bläut Lackmus sehr schwach. STAS. 100 T. W. lösen bei

0	20	40	70	100	110°	
48.3	75.7	169.4	169.1	227.3	256.4	T. wasserfreies Salz,

KREMERS (*Pogg.* **99**, 47; *J. B.* **1856**, 275), doch werden sehr leicht übersättigte Lsgg. erhalten, welche selbst durch Impfen mit Kristallen von $LiNO_3$ nicht stets kristallisieren, aber beim Erkalten auf + 1° zuweilen unter Erwärmung auf 27° gestehen. KREMERS (*Pogg.* **92**, 520; *J. B.* **1854**, 324). Die gesättigte Lsg. siedet über 200°. KREMERS (*Pogg.* **99**, 43). Lösungen, welche auf 100 T. W.

12.7	14.2	26.4	41.8	54.8	57.5	77.4	79.4 T.

$LiNO_3$ enthalten, zeigen bei 19°5 das spez. Gew.

1.069	1.077	1.134	1.197	1.245	1.255	1.315	1.319

KREMERS (*Pogg.* **114**, 45; *J. B* **1861**, 61 s. das. über Veränderungen des Volumens).

Wärmeausdehnungskoeffizient der wäßrigen Lösung:

Temp.	34.5 g im Lit.	69 g im Lit.	138 g im Lit.
0—5	70	145	261
5—10	127	190	289
10—15	182	235	321
15—20	230	275	347
20—25	276	313	374
25—30	316	346	398
30—35	355	377	426
35—40	392	412	449

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 119).

Lösungswärme in W.: $LiNO_3$ + Wasser = 0.300 Kal.; Bildungswärme $N + O_3 + Li$ = wasserfr. 111.400 Kal., Lös. 111.700 Kal. THOMSEN (*Therm. Unters.* III, 199, 227); PICKERING (*J. B.* **1888**, 322).

Die Leitfähigkeit in Gemischen von W. und Alkoholen verhält sich wie diejenige des KJ (vgl. dies), JONES u. LINDSAY (*Americ. Chem. J.* **28**, 329). Optische Refraktion der verd. Lösung μ = 290, Molekularrefraktion μ M = 20.1 DOUMER (*Compt. rend.* **110**, 41). Wird durch denitrifizierende Bakterien leichter reduziert, als andere Alkalinitrate. AMPOLA u. ULPIANI (*Gazz. chim.* **29**, 49).

1 T. $LiNO_3$ löst sich in 200 T. Salpetersäurehydrat. C. SCHULTZ (*Zeitschr. Chem.* [2] 5, 531; *J. B.* **1869**, 229). Löst sich auch in starkem A. C. GMELIN. RAMMELSBERG.

	Kristallpulver.		RAMMELSBERG.
Li_2O	30	21.74	21.67
N_2O_5	108	78.26	
$LiNO_3$	138	100.00	

Lithium und Schwefel.

A. *Lithiumsulfid.* — a) Li_2S. — α) *Amorphes.* — Schwefel vereinigt sich mit Li zu einer gelben, in W. löslichen Masse. TROOST. — Man glüht Li_2SO_4 mit nicht überschüssiger Kohle in einer Retorte. — Löst sich leichter als LiOH in W. und A. — β) *Kristallisiertes.* — 1. Man erhitzt α) oder LiSH in einem MOISSAN'schen Röhrenofen in einem durch Glühen entwässerten Kohleschiffchen 3 Minuten lang vermittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt. — 2. Man erhitzt im MOISSAN'schen Ofen eine Mischung von 1 Mol. Li_2SO_4 und 4 At. Kohle 5 Minuten lang mit dem gleichen Strom. — Kleine durchsichtige Würfel, ohne Einwirkung

auf polarisiertes Licht. Spez. Gew. manchmal 1.63, manchmal 1.70. Wasserstoff ist selbst bei hoher Temperatur ohne Einwirkung, Cl greift schon bei gewöhnlicher Temp. unter Feuererscheinung an, Br etwas schwerer, J erst bei 200°. O bildet bei 300° Li_2SO_4. $KClO_3$, PbO, P_2O_5 reagieren unter Feuererscheinung, P reagiert bei 1000° noch nicht. C liefert im elektrischen Ofen Karbid, W. zerlegt in H_2S und LiOH, Säuren zersetzen es mit großer Energie, $AsCl_3$ greift es unter Bildung von Arsensulfid an. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 512). — Bildungswärme Li_2, S, Aq, 115.220 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 1).

			MOURLOT.
2Li	14	30.46	30.31
S	32	69.53	69.03
Li_2S	46	99.99	99.36

b) *Saures.* — Durch Ueberleiten von H_2S über glühendes Li_2CO_3. Blaßgelb, in der Hitze dunkelbraun und schmelzbar. BERZELIUS. — Sättigt man die Lsg. von Li_2S mit H_2S, verdampft die farblose Lsg. in einer Retorte zum Syrup, entfernt zufällig entstandenes Li_2CO_3 und läßt im Vakuum neben geglühtem K_2CO_3 verdunsten, so hinterbleibt eine hygroskopische verworrene Salzmasse, welche sich in A. löst. Ihre wsr. Lsg. liefert an der Luft lange Säulen von wasserhaltigem Li_2S_2 BERZELIUS (*Pogg.* **6**, 439). Bildungswärme Li, S, H, 66.080 Kal. THOMSEN.

B. *Lithiumpolysulfid.* — Durch Schmelzen von LiOH mit S erhält man eine gelbe, in W. lösl. M., welche sich gegen Säuren wie Schwefelleber verhält. VAUQUELIN.

C. *Hydroschwefligsaures Lithium.* — Durch Einwirkung von gasf. SO_2 auf LiH. MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 652).

D. *Schwefligsaures Lithium.* Li_2SO_3. — Man leitet SO_2 in W., in welchem Li_2CO_3 suspendiert ist. Es entsteht unter Wärmeentwicklung eine gelbgrüne Lsg.

a) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Durch Einengen der Lsg. auf dem Wasserbade oder über H_2SO_4 als wasserhelle, glänzende Nadeln. Durch Fällen derselben mit abs. A. als weißes, mehliges Pulver. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 225).

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Fällen mit A., als mehlige, weiße M., oder mit Ae. aus stark saurer Lsg. als feine glänzende Nadeln. RÖHRIG.

c) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch Fällen mit abs. A. oder Kochen in weißen, fadenförmigen Kristallen. DANSON (*J. Chem. Soc.* **2**, 205; *J. B.* **1849**, 248). —

In W. leicht, in verd. A. zum Teil, in Ae. sehr wenig löslich. Feucht der Luft ausgesetzt überzieht es sich mit einer gelben Decke. Verliert beim Erhitzen alles W. Schmilzt bei dunkler Rotglut zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten schmelzartig gesteht und in perlmutterglänzende Bruchstücke zerfällt. Die Schmelze gibt mit Salzsäure Sulfat und Sulfid, aus letzterem H_2S. RÖHRIG.

	a)	RÖHRIG.		b)	RÖHRIG.
Li_2O	26.78	26.26	Li_2O	23.07	22.89
SO_2	57.14	57.44	SO_2	49.25	48.80
H_2O	16.08	16.25	$2H_2O$	27.68	28.31
Li_2SO_3,H_2O	100.00	100.00	$Li_2SO_3,2H_2O$	100.00	100.00

Ein saures Sulfit ist nicht erhältlich. RÖHRIG.

E. *Schwefelsaures Lithium.* — Lithium entzündet sich nach TROOST auf konz. H_2SO_4, nach BUNSEN u. MATTHIESSEN wird es von kalter konz. H_2SO_4 nur langsam angegriffen. —

a) *Normales.* α) *Wasserfreies.* — *Darstellung* S. 236 u. 237. Bildet eine weiße, nach KREMERS wenig hygroskopische M., welche nach ARFVEDSON (und H. ROSE), außer bei Gegenwart von Gips, schwierig, nach WITTSTEIN (*Repert.* **65**, 366; *Berzel. J. B.* **20**, 132) und TROOST leicht schmilzt. Schmp. 853°. RAMSAY u. EUMORFOPOULOS, *Phil. Mag.* [5], **41**, 62. 818 CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, 273). Daten über die Kristallisationstempera Gemenge mit anderen Salzen gibt LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, 709). — Spe gegen Wasser von 3.9° = 2.21. KREMERS (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* 18

2.21, BRAUNER (*Phil. Mag.* [5] **11**, 67); 2.228 SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290); bei 800—1000°: 1.981—0.00039 (t—900), BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350). — Schmeckt rein salzig, nicht bitter. ARFVEDSON. Wird durch NH_4Cl auch bei oft wiederholtem Glühen nur teilweise zersetzt, und nicht, wenn es mit anderen Alkalisulfaten vermischt ist. H. ROSE (*Pogg.* **85**, 443). Wird von trockenem gasf. HCl unter Rotglut in LiCl verwandelt. HENSGEN (*Ber.* **8**, 125). — Hexagonale Kristalle des wasserfreien Li_2SO_4, welche SCHABUS (*Bestimmungen der Kristallgestalten*), Wien **1855** 15; *J. B.* **1854**, 323) beschrieb, sind von anderen nicht wieder erhalten. Es sind Kombinationen der Grundform P mit dem ersten Prisma und dem basischen Pinakoide. — 0P : P = 117°16′; P : P (Mittelkante) = 125°28′; (Polkante) = 127°15′; P : ∞P = 152°44′. Dieselben bestanden vielleicht aus einem Doppelsalz mit K_2SO_4. —

	Wasserfrei.		PLEISCHL.	C. GMELIN.
LiO_2	30	27.27	26.6	27.94
SO_3	80	72.73	73.4	72.06
Li_2SO_4	110	100.00	100.0	100.00

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus der wssr. Lsg. von α) in sehr dünnen monoklinen Tafeln, an denen das basische Pinakoid vorherrscht. Außerdem in der Zone der Orthodiagonale des Pinakoid ∞P∞ und die Hemiorthodomen P∞ und —P∞, in der Zone der Hauptachse außer dem Orthopinakoide noch die Prismen ∞P und ∞P2, von denen das letztere vorherrscht. — ∞P : ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = 104°4′; ∞P : 0P = 105°16′; ∞P2 : ∞P2 (an den Enden der Orthodiagonale) = *114°42′; ∞P : ∞P2 = 160°37′; ∞0P2 : 0P = 100°21′; ∞P∞ : 0P = 109°31′; P∞ : —P∞ (oben) = 113°16′; P : —P∞ (vorn) = 66°44′; ∞P∞ : —P∞ = 136°55′; ∞P∞ : P∞ = 109°49′; 0P : —P∞ = *152°36′; 0P : P∞ = 140°40′; ∞P : —P∞ = 125°9′; ∞P : P∞ = 105°30′; ∞P2 : —P∞ = 113°12′; ∞P2 : P∞ = 100°32′; die Messungen zum Teil sehr approximativ, weil ∞P∞ und ∞P schlechte Bilder geben. RAMMELSBERG. TROOST (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 131) beschreibt das Salz ebenfalls als monoklin und charakteristisch durch eine Hemimorphie nach der Orthodiagonale. In der Zone dieser Achse liegen 0P, —P∞, P∞; in derjenigen der Klinodiagonale P∞ und ½P∞, doch ist letzteres Klinodoma nur an der rechten Seite entwickelt; ebenso ist es mit der Hemipyramide 2P2. — 0P : P∞ = 122°23′; 0P : ½P∞ = 141°16′; P∞ : P∞ = 111°30′; 0P : P∞ = 112°26′; 0P : —P∞ = 107°14′; 2P2 : P∞ = 137°45′; 2P2 : —P∞ = 123°30′; 2P2 : P∞ = 131°50′. Weitere Kristallographie auch WYROUBOFF (*Bull. soc. min. franç.* **1882**, Heft 2). Zeigt unter dem Polarisationsmikroskrop bei 0° Drehung schöne Farben und ein blaues Kreuz, welches bei 90° in ein schwarzes Kreuz übergeht. REINSCH (*Ber.* **14**, 2329.) — Spec. Gew. 2.02. TROOST. 2.052 bei 21°, 2.056—2.066 bei 20°. PETTERSON (*Upsala, Nova Acta* **1874**). Luftbeständig, RAMMELSBERG, verwittert sehr schwach an der Luft. C. GMELIN. Verknistert beim Erhitzen und verliert das Wasser (bei 130° vollständig, DIEHL), ohne in Fluß zu kommen. ARFVEDSON. —

γ) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. von 18° lösen 34.6 T. wasserfreies Salz, WITTSTEIN; 100 T. W. lösen bei

0	20	45	65	100°
35.34	34.36	32.8	30.3	29.24 T.

wasserfreies Salz, KREMERS (*Pogg.* **95**, 468; *J. B.* **1885**, 341), also löst h. W., wie schon HERMANN bemerkte, nicht mehr (weniger) als kaltes. — Die Löslichkeit wächst von —20° bis —10.5°, fällt von —10.5° bis +100°. In dem ersteren Temperaturraum ist dieselbe $= y^{-20}_{-10.5} = 18.5 \pm 0.8421\, t$, in dem zweiten $= y^{-10.5}_{+100} = 26.5 - 0.0241\, t$. Ueber 100° bleibt die Löslichkeit ziemlich konstant. ETARD (*Compt. rend.* **106**, 740). Siedepunkt der gesättigten Lsg. 105°. KREMERS. Die gesättigte Lsg. siedet bei 105°. KREMERS (*Pogg.* **99**, 43). Lsgg. die auf 100 T. W.

6.5	7.4	12.5	15.3	22.6	24.4	29.4 T.

Li_2SO_4 enthalten, zeigen bei 19°5 das spez. Gew.

1.05	1.06	1.098	1.118	1.167	1.178	1.208.

KREMERS (*Pogg.* **114**, 47; *J. B.* **1861**, 61; s. das. über Volumänderungen dieser Lsgg.).

Wärmeausdehnungskoeffizienten der wäßrigen Lösung, FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 119):

Temp.	27.5 g im Lit.	55 g im Lit.	110 g im Lit.
0—5	48	101	166
5-10	107	150	197
10—15	164	190	231
15—20	208	232	260
20—25	254	271	289
25-30	296	304	318
30—35	337	341	338
35—40	366	370	367

Ll. in A. Kastner (*Kastn. Arch.* **16**, 322). Unl. in absol. A., Kolbe (*Pharm. Ztg.* **39**, 312). — Kathodenphosphoreszenz im Vakuum lilablau. Brooks (*Chem. N.* **62**, 239). Atomrefraktion $\mu = 0.366$, Molekularrefraktion $\mu M = 40.3$, Doumer (*Compt. rend.* **110**, 41); in Lösung, Bary (*Compt. rend.* **114**, 827; Lösungswärme 3.410 Kal. Thomsen. Bildungswärme $Li_2 + O_4 + S = Li_2SO_{4\,Lös.} + 330$ Kal., verd. + 339.600 Kal. Thomsen.

	Kristalle.		Hagen.	Hermann.	Rammelsberg.
Li_2O	30	23.44	22.61		
SO_3	80	62.50	62.42		
H_2O	18	14.06	14.97	14.3	14.4
Li_2SO_2,H_2O	128	100.00	100.00		

b) *Saures.* α) $LiHSO_4$. — Scheidet sich aus der Lsg. von Li_2SO_4 in H_2SO_4 von 1.6 bis 1.7 spez. Gew. in Säulen aus, welche bei 160° schmelzen. C. Schultz (*Dissert.* Berlin **1868**, 18; *Pogg.* **133**, 137; *J. B.* **1868**, 154). Das durch Abdampfen von Li_2SO_4 mit H_2SO_4 und Glühen erhaltene Salz ist leichter schmelzbar als Li_2SO_4, Arfevdson, und verliert erst bei heftigem Glühen die überschüssige Säure als SO_2 und O. C. Gmelin. Aus seiner wss. Lsg. kristallisiert $LiHSO_4$ in besonders schönen Kristallen. Arfvedson. $LiHSO_4$ wird durch starken mechanischen Druck, besonders wenn es Kristallwasser enthält, in ein flüssiges, saureres, und ein festes, weniger saures, Salz zerlegt. Spring (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290). — Spez. Gew. 2.123. Spring. —

β) $2LiHSO_4,H_2SO_4$. — Große dünne, über 110° schmelzende Tafeln, durch Auflösen von Li_2SO_4 in nicht ganz 4 T. konz. H_2SO_4 erhalten. C. Schultz.

	α.		Schultz.		β.		Schultz.
Li	7	6.73	6.57	2 Li	14	4.57	4.35
H	1	0.96	0.97	4 H	4	1.31	1.39
SO_4	96	92.31	92.68	3 SO_4	288	94.12	94.57
$LiHSO_4$	104	100.00	100.22	$2LiHSO_4,H_2SO_4$	306	100.00	100.31

γ) $LiHSO_4,H_2SO_4$. — Man löst Li_2SO_4 in rauch. Schwefelsäure, aus der das SO_3 abdestilliert war. Zerfließliche Kristalle, Schmp. 120°. Lescoeur (*Bull. Soc. chim.* [2] **24**, 516).

				Lescoeur.
Li_2O	30	7.42		7.48
4 SO_3	320	79.21	92.58	91.24
3 H_2O	54	13.37		
$LiHSO_4,H_2SO_4$	4.04	100.00		98.72

Nach Weber (*Ber.* **17**, 2501) bildet Li kein 8-fach saures Sulfat. Das trockene Sulfat löst sich in geschm. SO_3 nicht auf und es destilliert bei gel. Wärme der an dem Sulfate haftende Rest vollständig fort.

F. *Thioschwefelsaures Lithium.* $Li_2S_2O_3,3H_2O$. — Durch Umsetzung von Li_2SO_4 mit BaS_2O_3. Die über H_2SO_4 zur Oelkonsistenz verdunstete Lsg. setzt große, sehr zerfließliche Nadeln ab. Farblos, in abs. A. lösl., beim Erhitzen entweicht W., dann S, es hinterbleibt ein Gemenge von Li_2SO_4 und Li_2S. Fock u. Klüss (*Ber.* **22**, 3099).

			FOCK u. KLÜSS.
Li_2O	30	16.67	16.78
S_2O_2	96	53.33	54.33
$3H_2O$	54	30.00	—
$Li_2S_2O_3,3H_2O$	180	100.00	

G. *Dithionsaures Lithium.* $Li_2S_2O_6,2H_2O$ — Aus Baryumdithionat und Li_2SO_4. — Ansehnliche Kristalle des rhombischen Systems. Oft nur Kombinationen des Prismas ∞P mit der Grundgestalt. Gewöhnlich aber noch außerdem die stumpfere Pyramide $\frac{1}{2}P$, und in der Zone der Brachydiagonale die Flächen $\infty P\breve{\infty}$, $3P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, 0P. — $\infty P = 118°12'$; $\infty P:\infty P\breve{\infty} = 120°54'$; $P\breve{\infty}:P\breve{\infty}$ (oben) $= 88°0'$; $P\infty:0P = {}^*134°0'$; $P:\infty P\breve{\infty} = 117°24'$; $P:0P = 116°22'$; $P:\infty P = {}^*153°38'$; $P:P\breve{\infty} = 129°45'$; $\infty P:P\breve{\infty} = 111°41'$; $\frac{1}{2}P:\infty P = 135°14'$; $\frac{1}{2}P:P = 161°36'$; $3P\breve{\infty}:3P\breve{\infty}$ (oben) $= 35°42'$; $3P\breve{\infty}:0P = 107°51'$; $3P\breve{\infty}:P\breve{\infty} = 153°51'$. Beobachtung und Rechnung differieren bis 26'. Die Isormorphie mit dem entsprechenden Natriumsalz ergibt sich sofort, wenn man letzteres Salz so stellt, daß die von HEEREN zur Hauptachse genommene nun Brachydiagonale wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* **128**, 322). Optische Eigenschaften: TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Vidensk. Selsk. Skr.* [5] **9**, 675). Spez. Gew. 2.158. TOPSÖE. Die Kristalle werden an der Luft feucht, sind ll. in W. verlieren im Wasserbade einen großen Teil ihres Kristallwassers und hinterlassen beim Glühen Li_2SO_4. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG. früher	später
Li_2SO_4	100.1	50.00	54.01	52.83
SO_2	64.1	32.02		
$2H_2O$	36	17.98		
$Li_2S_2O_6,2H_2O$	200.2	100.00		

Lithium, Schwefel und Stickstoff.

A. *Imidosulfonsaures Lithium.* $NH(SO_3Li)_2$. — Vgl. amidosulfonsaures Lithium.

B. *Amidosulfonsaures Lithium* $NH_2.SO_3Li$. — Durch Umsetzung des amidosulfonsauren Baryums mit Li_2SO_4. Längliche zerfließliche Nadeln unl. in A., zerfällt bei 160—170° in NH_3 und imidosulfonsaures Lithium. Gef.: Li 6.93, berechn.: 6.80. BERGLUND (*Lunds Universitets Årskrift 1,* Nr. **13**; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, 424 (1878).

C. *Schwefelsaures Lithium-Ammonium.* — Nach ARFVEDSON leicht lösliche Tafeln, welche beim Glühen Li_2SO_4 hinterlassen. TROOST erhielt durch Abdampfen der gemischten Lsgg. beider einfachen Salze platte, anscheinend monokline Kristalle der Formel $Li(NH_4)SO_4$.

Lithium und Selen.

A. *Lithiumselenid.* Li_2Se. — a) *Wasserfrei.* — 1. Man entwässert das wasserhaltige Selenid. — 2. Man reduziert Li_2SeO_4 mit Kohle. — 3. Man läßt in der Hitze H_2Se auf Li_2CO_3 einwirken. — Nach keiner dieser Methode rein erhältlich, da sich Polyselenid bildet und auch die Gefäße angegriffen werden. Man erhält ein Produkt von höchstens 92 % Li_2S. Rötlichbraune M., sehr zerfließlich und an der Luft zersetzlich; die Lsg. ist rot gefärbt. Lösungswärme 5.33 Kal. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 495).

b) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man sättigt eine konzentrierte Lsg. von LiOH bei völligem Ausschluß von Sauerstoff (Stickstoffatmosphäre) mit H_2Se. — Farblose, starkglänzende, orthorhombische Prismen von $\frac{1}{2}$ cm Länge. Verändern sich an der Luft sofort unter Ausscheidung von Selen und beginnen zu zerfließen. Die farblose Lsg. färbt sich an der Luft in wenigen Sekunden orangegelb, dann rotbraun, und scheidet Selen ab. Sll., verwittert bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum nicht. — Lösungswärme — 6.10 Kal. Bildungs-

wärme 8.44 Kal.; aus den Elementen: Li_2 fest + Se fest = Li_2Se fest + 39.63 Kal. Fabre (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 496).

			Fabre.
2Li	14	5.50	5.31
Se	78.8	30.90	30.72
$9H_2O$	162	63.60	67.79 a. Diff.
$Li_2Se,9H_2O$	254.8	100.00	100.00

B. *Selenigsaures Lithium.* — Schmilzt unterhalb Glühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer großblätterigen durchscheinenden, perlglänzenden M. erstarrt. Wird an der Luft feucht. Berzelius (*Lehrb.*, 3. Aufl., 4, 194). —

a) *Normales.* Li_2SeO_3,H_2O. — Seidenglänzende, schwerlösliche Nadeln, welche bei 60° anschießen und bei 100° ½ Mol. W. verlieren. Nilson (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 253). —

b) *Saures.* α) $LiHSeO_3$. — Kristallisiert aus der syrupdicken Lösung in aragonitähnlichen Säulen, welche bei 100° W.verlieren. Nilson. —

β) $LiHSeO_3,H_2SeO_3$. — Luftbeständige lange Prismen, die bei 100° unter Wasserverlust schmelzen. Nilson.

C. *Selensaures Lithium.* Li_2SeO_4,H_2O. — Kleine farblose, durchsichtige, glimmerähnliche Kristalle des monoklin. Systems, isomorph mit Li_2SO_4,H_2O. Tafelförmig durch Vorherrschen des basischen Pinakoids. In der Zone der Orthodiagonale liegen —P∞, ∞P∞, P∞, alle drei ziemlich gleichmäßig ausgebildet; außerdem erscheint das Prisma ∞P und läßt im Verein mit den erwähnten Flächen die Tafeln als sechsseitige erscheinen. — ∞P (an den Enden der Klinodiagonale) = *63°57′; ∞P : ∞P∞ = 121°58′; ∞P : 0P = *99°10′; ∞P∞ : 0P = 107°31′; ∞P∞ : P∞ (hinten) = 109°59′; 0P : P∞ = 142°30′; P : —P∞ = *152°40′; ∞P∞ : —P∞ = 134°51′. Man sieht, daß Topsöe's ∞P = dem Klinoprisma ∞P2 Rammelsberg's beim schwefelsauren Salze ist. Die Messungen sind nicht sehr genau, denn das basische Pinakoid ist oft gekrümmt, die Randflächen meistens sehr schmal und gestreift parallel zu den Kombinationskanten mit dem basischen Pinakoide. Häufig Durchkreuzungszwillinge nach der Fläche eines Orthodoma. Spaltbar nach der Basis. Kristallgruppen durch Aufschichten der Kristalle nach der Basis. Lebhaft glänzend, auf der Basis Perlmutterglanz. Spez. Gew. 2.439. Luftbeständig. Ll. in W. Topsöe (*Selens. Salte*, Kopenhagen **1870**, 15).

Lithium und Fluor.

A. *Fluorlithium.* LiFl. — Je nach Art der Darstellung amorphes oder kristallinisches Pulver, bestehend aus regulären Oktaedern, manchmal zu Blättchen verwachsen. Verflüchtigt sich teilweise bei 1100 bis 1200° in einem Strom von HFl-Gas. Ll. bei gew. Temp. in HNO_3 und H_2SO_4, schwieriger in HCl. Poulenc (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, 5). — Kristallisiert beim Abdampfen der wss. Lsg. in sehr kleinen undurchsichtigen Kristallkörnern, welche bei anfangendem Glühen zu einer durchsichtigen M. schmelzen, die beim Erstarren wieder trübe wird. Spez. Gew. 2.5364 Stolba (*C.-B.* **1887**, 1219), 2.582, 2.608, 2.612, Schröder, *Dichtigkeitsmessungen*, Heidelberg 1873, 2.295 bei 21° Clarke (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [5] **13**, 292). — Sehr schwer in Wasser löslich. Berzelius (*Pogg.* **1**, 17). 100 g Wasser lösen bei 18° 0.27 g LiFl; diese Lösung enthält 0.27 % des Salzes, ihr spez. Gew. beträgt 1.003. Mylius und Funk (*Ber.* **30**, 1718). Das durch NH_4Fl gefällte LiFl ist kristallinisch und löst sich in 800 Tln. W. Ein geringer Ueberschuß des Reagenzes und Zusatz von NH_3 vermindert die Löslichkeit auf 1 : 3500. Carnot (*Bull. soc. chim.*) [3] **1**, (1889) 250). — Neutralisationswärme aus LiOH aq und HFl aq = 16.40 Kal., Petersen (*Z. physik. Chem.* **4**, 384).

B. *Fluorwasserstofflithium.* — Kleine Krystalle, welche sehr sauer sch
Glühen LiFl hinterlassen und sich schwer, doch leichter als A., in W. löse

Lithium und Chlor.

A. *Lithiumsubchlorid* Li_2Cl. — 1. Man erhitzt ein Gemenge von LiCl oder LiCl und KCl mit Lithiumkarbid. GUNTZ (*Compt. rend.* **126**, 1868). — 2. Man erhitzt in einem Nickeltiegel im Wasserstoffstrom 4.7 g Lithium und 27.4 g LiCl auf Rotglut. — Die entstehende homogene Schmelze ist sehr hart, etwas grau gefärbt und ganz ähnlich geschmolzenem NaCl. Gibt bei stärkerem Erhitzen LiCl und metallisches Lithium. Zersetzt sich mit W. ebenso energisch, wie Lithium, wobei sich LiCl und LiOH bilden; das Verhältnis von Li als Chlorid zu Li als Hydroxyd war in einer solchen Lösung = 13.05 : 13.35. GUNTZ (*Compt. rend.* **121**, 945).

B. *Chlorlithium.* LiCl. — *Darstellung* S. 236. — a) *Wasserfreies.* — Kristallisiert beim Verdunsten der wss. Lsg. an der Sonne in Würfeln vom Geschmack des Kochsalzes, C. GMELIN; bei 15° und darüber über konz. H_2SO_4 in Oktaedern. TROOST. Schmp. 491°. RAMSAY u. EUMORFOPOULOS, *Phil. Mag.* [5] **41**, 62. 558 + 3°. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, 273). Schmp. von LiCl 600°, von KCl 740°, eines Gemisches von 2 KCl und 1 LiCl 550°, 1 KCl und 1 LiCl 380°, gleicher Gewichtsteile KCl und LiCl 450°. GUNTZ (*L'Électrochimie* **1896**, Octobre) (vgl. S. 239 oben). Schmilzt bei dunkler Glühhitze, ARFVEDSON, zu einer völlig durchsichtigen sehr beweglichen Flüssigkeit, doch kann es nicht ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden. STAS. Verdampft in der Weißglühhitze, C. GMELIN, bei Weißglut in gasf. HCl ohne jeden Rückstand. STAS. Vgl. S. 240. Verliert beim Schmelzen infolge Bildung von Li_2CO_3 etwas Chlor, HERMANN, H. ROSE (wohl als Salzsäure, KRAUT) und reagiert daher nach dem Schmelzen stets alkalisch, W. MAYER (*Ann.* **98**, 205); aber auch im HCl-Strom geschmolzenes und teilweise verflüchtigtes LiCl reagiert nach dem Erkalten im trocknen N sehr schwach alkalisch. STAS. — Spez. Gew. gegen W. von 3°9 = 2.074, H. SCHRÖDER (*Pogg.* **106**, 226; *J. B.* **1859**, 12), gegen W. von 17°5 = 1.998, KREMERS (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67) gegen W. von 25° = 2.068, BAXTER (*Americ. Chem. J.* **31**, 558); bei 0° = 1.998, beim Schmelzpunkte 1.515. QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35); bei 800—1000° = 1.375—0.00043. (t—900), BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350). — Volumkontraktion bei der Bildung aus den Elementen 0.43. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **13**, 1658). Spez. Wärme 0.28213, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 276. Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, 831). — Sauerstoff vermag das Chlor im LiCl ziemlich leicht zu verdrängen, Br verdrängt im zugeschmolzenen Rohr bei 400° nur 1.84 %. POTILITZIN (*Ber.* **12**, 2172, 2369). Wird durch Glühen im Wasserdampfe langsam, bei Zusatz von SiO_2 rascher unter Bildung von HCl zersetzt. H. KUNHEIM (*Dissert.*, Göttingen 1861; *J. B.* **1861**, 149). Radiumstrahlen färben in einem Glasrohr eingeschlossenes Lithiumchlorid nicht. AKROYD (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 108).

Verflüchtigt sich beim Eindampfen der wss. Lsg., selbst unter dem Siedepunkt, in immerhin merklicher Menge. BAILEY (*J. Chem. Soc.* **1894**, 445). Sehr leicht löslich in HCl, eine saure Verbindung ist nicht zu erhalten. ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* **13**, (6) 385). Mit Aethyl- und Methylalkohol entstehen Verbindungen. SIMON (*J. prakt. Chem.* [2] **20**, 37). —

	Berechnet	STAS. gefunden.	ARFVEDSON.
Li	7.022	16.53	22.49
Cl	35.457	83.47	77.61
LiCl	42.479	100.00	100.10

b) *Wasserhaltiges.* α) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Man dampft die wss. Lsg. bis zur Bildung einer Haut ein, und preßt die ausgeschiedenen Kristalle

auf einem Wasserbade mit Fließpapier ab. Zerfließt noch leichter als $CaCl_2$, verliert W. bei ca. 98°. BOGORODSKY (*J. russ phys Ges.* **1893**, [1] 398).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — An der Luft zerfließendes LiCl bildet allmählich große rektanguläre Säulen mit vier auf die Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugespitzt; bei raschem Kristallisieren entstehen federartig vereinigte Nadeln wie bei NH_4Cl. HERMANN. Diese Säulen werden beim Verdunsten einer Lsg. von LiCl über konz. H_2SO_4 unter 10° erhalten. TROOST. Auf Papier gelegt oder mit den Fingern berührt, werden sie augenblicklich von der Berührungsstelle aus durch die ganze Masse undurchsichtig und zerfallen dann beim geringsten Stoß zu einem Kristallpulver, HERMANN, oder Kristallbrei. TROOST. — Man kühlt eine Lösung von 1 Mol. LiCl auf —18° ab oder impft eine solche von 0° mit einem fertigen Kristall. Blättchen vom Querschnitt quadratischer Rhomben, sehr zerfließlich, zerfällt bei 21.5° in α) und Wasser. BOGORODSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1893**, [1] 398).

			HERMANN.
LiCl	42.48	54.13	
$2H_2O$	36	45.87	46.36
$LiCl,2H_2O$	78.48	100.00	

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man bringt eine Lsg. von LiCl in 3.4 Mol. H_2O durch Abkühlen auf —40° und Eintragen von etwas $LiBr,3H_2O$ zum Erstarren und impft damit eine auf —25° gekühlte Lsg. von LiCl + 3.3 H_2O. Kurze, durchsichtige Nadeln, schon bei —15° zersetzlich, äußerst hygroskopisch. BOGORODKY (*J. russ. phys. Ges.* **1894**, [1] 209). —

c) *Wässrige Lösung.* — Wasserfreies sowie wasserhaltiges LiCl zerfließt äußerst rasch an der Luft.

100 T. W. lösen bei

0	20	65	80	96	140	160°
63.7	80.7	104.2	115	129	139	145

T. Lithiumchlorid.

Lösungen, welche in 100 T.

1	5	10	15	20	25	30	35	40 T.

Lithiumchlorid enthalten, zeigen bei 15° das spez. Gew.

1.006	1.030	1.058	1.086	1.117	1.48	1,182	1.219	1.256

Lösungen, welche in 100 T. Wasser

4.26	12.18	22.2	32.5	41.4	43.2

Lithiumchlorid enthalten, zeigen bei 0° das spez. Gew.

1.026	1.073	1.133	1.203	1.267	1.282

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, 281). S. auch KREMERS (*Pogg.* **99**, 47 u. 444; **103**, 65; *J. B.* **1856**, 275; **1857**, 67; **1858**, 40). Volumveränderungen solcher Lösungen: KREMERS (*Pogg* **100**, 394; *J. B.* **1857**, 68), GERLACH (*Spez. Gew von Salzlösungen*, Freiberg 1859; *J. B* **1859**, 43). Die gesättigte Lsg. siedet bei 171°. KREMERS.

Siedepunkt der wss. Lsg. (a = g LiCl in 100 g Wasser).

a:	0	7	12.5	17.5	22	26		30	33.5	36.5	39.5	42.5	45.5
Siedepunkt:	100	102	104	106	108	110		112	114	116	118	120	122
a:	48.5	51.5	54.5	57.5	60.5	63.5		66.5	69.75	73.25	77	81	85
Siedepunkt:	124	126	128	130	132	134		136	138	140	142	144	146
a:	90	95	100	105	110.5	117.96			122.5	128.5	135	142.5	151
Siedepunkt:	148	150	152	154	156	158	($LiCl + 2H_2O$)		160	162	164	166	168

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887), 437).

Seine Lösungswärme beträgt in Wasser 8.427 Kal. THOMSEN. BERTHELOT (*Thermochim.* II, 218), in Methylalkohol 10.9 Kal., in Aetl
— Lösungswärme für verschiedene Konzentrationen
LEMOINE (*Compt. rend.* **125**, 603). Lichtbrechungsver
Lösung: 0.786, wenn eine solche Lösung von K_2SO_4 =

Valson (*Compt. rend.* **76**, 224; *Gazz. chim. ital.* **1873**, 134). Magnetisches Drehungsvermögen in wssr. Lsg. 4.166—4.680; dasselbe steigt mit der Verdünnung stark an. Perkin (*J. Chem. Soc.* **65**, 20). Neutralisationswärme $LiOH_{Lös.}$ + $HCl_{Lös.}$ = 13850 Kal. Bildungswärme Li + Cl = $LiCl_{Lös.}$ + 102.300 Kal. Thomsen (*Therm. Unters.* **1**, 317). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 ccm H_2O 0.866. Raoult (*Compt. rend.* **98**, 510). Kapillarität der Lösungen und Konzentrationsgleichgewichte vgl. Decharme (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 145) und Soret (*ibid.* **22**, 296).

Wasserfreies LiCl löst sich in A., selbst in absolutem, der dann mit roter Flamme verbrennt, C. Gmelin, sowie in Aetheralkohol. Rammelsberg. 100 g Propylalkohol lösen 15.86 g LiCl. Schlamp (*Z. physik. Chem.* **14**. 272). — In Prozenten ausgedrückt beträgt die Löslichkeit des Lithiumchlorides bei 25°: in Wasser 45.0. Aethylalkohol 2.475. Propylalkohol 3.72. Butylalkohol 9.56. Amylalkohol 8.26. Allylalkohol 4.20. Glycerin 4.15. Phenol 1.89. Patten und Mott (*Journ. of Phys. Chem.* **8**, 153). 100 T. Aceton lösen an LiCl: bei 0° 4.60 T., bei 12° 4.40 T., bei 25° 4.11 T., bei 46° 3.76 T., bei 53° 3.12 T., bei 58° 2.14 T. — 100 T. Pyridin lösen bei 15° 7.78 T., bei 100° 14.26 T., wobei additionelle Verbindungen entstehen. Lasczynski (*Ber.* **27**, 2285).

Lösungen, welche enthalten

	in 100 T. Methylalkohol			in 100 T. Aethylalkohol			
	5.2	14.5	22.1	0	5.2	10.1	14.6
Teile LiCl zeigen:							
Spez. Gew. bei 0°	0.854	0.926	0.988	0.809	0.851	0.881	0.930
14.2°	—	—	—	0.797	0.839	0.871	0.903
21.5°	0.836	0.910	0.974	—	—	—	—

Lemoine (*Compt. rend.* **125**, 603).

Wird durch die menschliche Haut nicht oder fast nicht resorbiert. Hüfner (*Ztschr. physiol. Chem.* **4**, 378. Schwenkenbecher (*Arch. f. Anat. Phys.* **1904**, 121). Erde absorbiert aus Lsgg. von LiCl dieses Salz, während die entsprechende Menge $CaCl_2$, $MgCl_2$ und NaCl dafür in die Lösung geht. Iwanoff (*Sitzung d. russ. chem. Ges.* am 10./22. März 1877). Giftig, Maximaldose bei kleinen Tieren pro kg Gew. subkutan 0.1 g. Richet (*Compt. rend.* **101**, 707). Wirkt nicht muskellähmend. Harnack und Dietrich (*Arch. exp. Path.* **19**, 153).

C. *Lithiumchloridammoniak.* — a) $LiCl,NH_3$. — 1. Man erhitzt ganz reines und trockenes LiCl bei über 85° im NH_3-Strom. — 2. Man erwärmt eine der folgenden Ammoniakverbindungen auf diese Temp. — Weiß, nicht sehr voluminös. Lösungswärme 5.358 Kal. Bildungswärme 11.869 Kal. Dissoziationsspannung bei 88° 256 mm, bei 96° 367 mm, bei 109.2° 646 mm, bei 119° 975 m. Bonnefoi (*Compt. rend.* **124**, 771; **127**, 367; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 344). —

b) $LiCl,2NH_3$. — Bildet sich wie das vorige, jedoch nur zwischen 60 und 85°. Lösungswärme 2.668 Kal. Bildungswärme 23.359 Kal. Dissoziationsdruck bei 68.8° 373 mm, bei 77° 558 mm, bei 83° 739 mm, bei 89.2° 980 mm. Bonnefoi. —

c) $LiCl,3NH_3$. — Bildet sich zwischen 20 und 60°. Etwas voluminöser als a) und b). Lösungswärme 0.370 Kal. Bildungswärme 34.456 Kal. Dissoziationsdruck bei 43° 320 mm, bei 50° 473 mm, bei 60° 790 mm, bei 62.2° 882 mm, bei 65° 1011 mm. Bonnefoi. —

d) $LiCl,4NH_3$. — Bildet sich unterhalb 13°, sehr rasch bei —18°. Lösungswärme 0.245 Kal. Bildungswärme 43.382 Kal. Dissoziationsdruck bei 0° 348 mm, bei 9° 640 mm, bei 14.5° 850 mm. Bonnefoi. Diese Verbindungen sind in verd. Lsg. vollständig dissoziiert.

D. *Unterchlorigsaures Lithium, Chlorlithion, Bleichlithion.* — Absolut trockenes LiOH wird bei 0° durch Chlorgas kaum angegriffen. — Man

sättigt eine Mischung von 98.6 % LiOH und 1.4 % H_2O mit Chlor. Die Chloraufnahme beträgt 63—72.5 % Cl, (theor. nach der Gleichung $4LiOH + 2Cl = LiCl + LiOCl + 2LiOH + H_2O$: 73.79 % Cl). Aus der Ermittelung des Gehalts an wirksamem Chlor geht hervor, daß $LiClO_3$ nicht gebildet wird. Das wirksame Chlor wird durch CO_2-Gas ausgetrieben. KRAUT (*Ann.* **214**, 354. — Nach einer späteren Untersuchung von LUNGE und NAEF, (*Ann.* **219**, 155), wirkt Chlor auf LiOH bereits bei Abwesenheit von Wasser, die Reaktion bleibt jedoch nicht bei der Gleichung von KRAUT stehen, sondern liefert freien Sauerstoff. Bei der Behandlung des LiOCl mit CO_2 entweicht Cl_2O. Chlorlithion ist daher als dem Chlorkalk nicht ganz analog zu betrachten.

E. *Chlorsaures Lithium.* — $2(LiClO_3),H_2O$. — Sehr zerfließliche Kristalle, nach TROOST Tetraeder und Oktaeder des tesseralen Systems. Manchmal Prismen. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* **20**, [1] 541). Schmilzt bei 50°, verliert sein Kristallwasser im trockenen Luftstrom bei 90°, schmilzt zum zweiten Male bei 124°, bildet dabei eine weiße porzellanartige Masse, gibt bei 270° Chlorid und Chlorat. POTILITZIN. Schmilzt bei 50°, entwickelt gegen 140° W. nebst H und wenig Cl; es hinterbleibt alkalisch reagierendes LiCl. WÄCHTER (*J. prakt. Chem.* **30**, 321; BERZEL. *J. B.* **24**, 165). — 100 g W., lösen bei 18° 313.5 g $LiClO_3$; diese Lsg. enthält 75.8 % des Salzes. Spez. Gew. derselben 1.815. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, 1716).

F. *Ueberchlorsaures Lithium.* $LiClO_4,3H_2O$. — Man sättigt Ueberchlorsäure mit LiOH, SERULLAS, oder Li_2CO_3, POTILITZIN. Lange, zerfließliche Nadeln, sll. in A. SERULLAS. Spez. Gew. 1.841. Verliert 2 Mol. H_2O bei 100°, das dritte bei 130—150°, zersetzt sich bei 380°. Schmelzpunkt, wasserhaltig: 95°, wasserfrei: 236°, POTILITZIN. Kristallographisch untersucht von WYROUBOFF (*Bull. soc. min. franç.* **6**, 62; *Z. Kryst.* **10**, 626; und LAGOSIO (*Z. Kryst.* **15**, 80). Hexagonal. a : c = 1 : 0.7126. Beobachtete Formen: $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$. Gemessen: $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0)$ = *50°33′; $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$ = 37°13). WYROUBOFF.

Lithium und Brom.

A. *Bromlithium.* LiBr. — Aus HBr und Li_2CO_3 werden bei langsamem Verdunsten sehr hygroskopische Kristallkrusten erhalten. TROOST. F. KLEIN (*Ann.* **128**, 239; *J. B.* **1863**, 155) zersetzt $CaBr_2$ mit einer unzureichenden Menge Li_2CO_3, entfernt nach 24 Stunden den Rest des Ca durch Li_2CO_3, filtriert und verdunstet. —

a) *Wasserfreies.* — Spez. Gew. 3.102 bei 17°, CLARKE (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [3] **13**, 292). 3.464 bei 25°, BAXTER (*Americ. Chem. J.* **31**, 558). Volumkontraktion bei der Bildung aus den Elementen 0.25. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **13**, 1658). — Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, 831). — Lösungswärme 11.351 Kal. BODISKO (*J. russ. phys. Ges.* **21**, [1] 7). — Schmp. 442°. RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 62). 547 ± 5°. CARNELLY. — Wasserhaltiges Salz wird wasserfrei bei 159°. — Bildungswärme $Li + Br_{fl} = LiBr_{fest} + 80.200$ Kal. $= LiBr_{Lös.} + 91.500$ Kal., $Li + Br_{gasf.} = LiBr_{fest} + 83900$ Kal. $= LiBr_{Lös.} + 95.200$ Kal. BODISKO.

b) *Wasserhaltiges.* α) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Man dampft die Lsg. von LiBr auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Haut ein und preßt die erhaltenen Kristalle bei Wasserbadtemperatur ab. Verliert Wasser bei 159°. BOGORODSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1893**, [1] 318 [illegible]
200° verdampfte Lsg. von LiBr gibt [illegible]
körnigen Nd.; bei 159° erstarrt sie fast [illegible]
kristallisiert. BOROGODSKY (*J. russ. phys.* [illegible]

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man impft eine Lsg. von 1 Mol. LiBr in 3 Mol. H_2O bei Zimmertemperatur mit einem fertigen Kristall oder kühlt sie sehr stark ab. Halbdurchsichtige Prismen; schmelzen bei 44°. BOGORODSKY.

γ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man kühlt eine Lsg. von LiBr in 3.9 Mol. H_2O auf — 62° ab und impft mit der erstarrten Masse neue Lösungen. Aeußerst feine, nadelförmige Kristalle, bis +4° beständig, sehr hygroskopisch. BOGORODSKY (*J. russ. phys. Ges.* 1894, (1) 209).

c) *Wässrige Lösung.* — 100 T. Wasser lösen bei

0	34	59	82	103°
143	196	222	244	270 T.

wasserfreies LiBr, und Lsgg., welche in 100 T.

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55

T. LiBr enthalten, zeigen bei 19°5 das spez. Gew.

1.035	1.072	1.113	1.156	1.204	1.254	1.309	1.368	1.432	1.500	1.580

KREMERS (*Pogg.* 103, 65; 104, 133; *J. B.* 1858, 40, nach GERLACH's Berechnung, *Z. anal. Chem.* 8, 285). Ueber Volumveränderung der Lsgg. bei wechselnder Temp. s. KREMERS (*Pogg.* 105, 360; *J. B.* 1858, 41).

B. *Lithiumbromidammoniak.* — a) $LiBr,NH_3$. — 1. Man leitet oberhalb 95° einen Strom von gasf. NH_3 über LiBr. — 2. Man zersetzt eine der folgenden Lithiumbromidammoniakverbindungen bei dieser Temp. — Farblose Kristalle, voluminöser als LiBr. Schmelzen bei 97°, bleiben bis 170° flüssig, und verlieren sämtliches NH_3 zwischen 170 und 180°. — Bildungswärme 13.293 Kal. Lösungswärme 6.857 Kal. Dissoziationsdruck bei 95.5° 730 mm, bei 97.5° 806 mm. BONNEFOI (*Compt. rend.* 130. 1394; *Ann. Chim. Phys.* [7] 23, 353).

b) $LiBr,2NH_3$. — Bildet sich wie das vorige zwischen 87 und 95°. Lösungswärme 3.013 Kal. Bildungswärme 25.937 Kal. Dampfspannung bei 85° 665 mm, bei 90° 847 mm. BONNEFOI.

c) $LiBr,3NH_3$. — Bildet sich zwischen 71.5 und 87°. Voluminöser als die vorhergehenden. Lösungswärme 0.287 Kal. Bildungswärme 37.463 Kal. Dampfspannung bei 67° 636 mm, bei 71.8° 807 mm. BONNEFOI.

d) $LiBr,4NH_3$. — Bildet sich besonders leicht in einer Kältemischung bei —18°. Lösungswärme —1.548 Kal. Bildungswärme 48.098 Kal. Weiß, porös, sehr voluminös. Dampfspannung bei 56° 681 mm, bei 58.3° 760 mm. BONNEFOI.

C. *Bromsaures Lithium.* $LiBrO_3$. — Die wssr. Lsg. hinterläßt im Vakuum neben konz. H_2SO_4 einen Syrup, dann Nadeln, die im Vakuum später verwittern, an freier Luft dagegen rasch zerfließen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 63). — Man übergießt Li_2SO_4 mit einer h. Lsg. der berechneten Menge Baryumbromat. Kristallisiert aus übersättigten Lösungen wasserfrei in nicht hygroskopischen, glänzenden, scheinbar rhombischen Pyramiden, aus nicht übersättigten Lsg. in langen, schiefwinkligen, nicht hygroskopischen Blättchen mit 1 Mol. Wasser. POTILITZIN, (*J. russ. phys. Ges.* 1890, [1] 391). Nach MYLIUS u. FUNK (*Ber.* 30, 1718) existiert wahrscheinlich das Salz nur kristallwasserfrei. — 100 g W. lösen bei 18° 153.7 g des Salzes; diese Lsg. enthält 60.4% $LiClO_3$, ihr spez. Gew. beträgt 1.833. MYLIUS u. FUNK.

Lithium und Jod.

A. *Jodlithium.* LiJ. — a) *Wasserfrei.* Schmp. unter 330°. RAMSAY und EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] 41, 62). 446 ± 3.5°. CARNELLEY. — Lösungswärme in Wasser: 14.886 Kal. THIRSOW (*J. russ. phys. Ges.* 1893, [1] 467). BODISKO

(*J. russ. phys. Ges.* **20**, [1] 501). Bildungswärme J + Li = $LiJ_{Lös.}$ + 61.200 $Kal._{Lös.}$ + 76.100 Kal.; Li + $J_{gasf.}$ = LiJ_{fest} + 68.000 Kal. (Lös. + 82.800 Kal.) BODISKO. — Spez. Gew. 3.49 bei 23°. CLARKE. 4.061 bei 25°. BAXTER (*Americ. Chem. J.* **31**, 558). Volumkontraktion bei der Bildung aus den Elementen —0.03. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **13**, 1658). — Molekularrotation; GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, 831).

Leitfähigkeit:	32	64	128	256	512	1024	
	97.4	99.8	103.7	105.1	106.9	107.4	OSTWALD.

b) *Mit 1 und 2 Mol.* H_2O. — BOGORODSKY (*J. russ. phys. Ges.* **26**, 209; **29**, 179).

c) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Aus Li_2CO_3 und HJ. TROOST. LIEBIG (*Ann.* **121**, 122; *J. B.* **1862**, 69) fügt zu der nach S. 113 aus 7 T. Jod bereiteten Lsg. von BaJ_2 oder CaJ_2 2 T. mit Wasser fein zerriebenes Li_2CO_3, läßt 12—24 Stunden stehen, wodurch Ba oder Ca fast ganz als Karbonat gefällt wird und entfernt den Rest durch Li_2CO_3. Oder er sättigt die H_3PO_4 enthaltende Jodwasserstoffsäure mit Li_2CO_3 und erhält unlösliches Lithiumphosphat neben LiJ. Ersteres wird durch Erwärmen mit BaJ_2 in LiJ verwandelt, indem man eine Spur H_2SO_4 zur Lsg. zufügt. Das im Ueberschuß bleibende BaJ_2 wird dann durch Li_2CO_3 zerlegt. Auch kann man die phosphorsäurehaltige Jodwasserstoffsäure zur Hälfte mit $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ neutralisieren, diese Hälfte mit der zweiten mischen und mit Li_2CO_3 neutralisieren, wobei das vorhandene Ba oder Ca zur Fällung der Gesamtmenge der Phosphorsäure ausreicht. LIEBIG. — Nadeln oder (anscheinend monokline, TROOST,) Säulen, gewöhnlich durch freies Jod gelb gefärbt. Zerfließlich. RAMMELSBERG (*Pogg.* **66**, 79). Schmilzt bei 73°. BOGORODSKY (*J. russ. phys. Ges.* **1893**, [1] 318). Bei 72°. THIRSOW. Man engt eine eingedampfte Lsg. über H_2SO_4 bei 0° ein. Aus abs. A. wie aus HJ unverändert umkristallisierbar; verliert sein W. bei 120°, Siedep. 200°. THIRSOW.

d) *Wässrige Lösung.* — Mit H_2SO_4 oder HCl angesäuerte Lsgg. scheiden, besonders im Sonnenlichte, Jod aus. Die Menge desselben ist proportional der Konzentration und der Expositionsdauer. LEEDS (*J. Americ. Chem. Soc.* **1880**, 270). — 100 T. W. lösen bei

0	19	40	59	75	80	99	120°
151	164	179	200	263	435	476	588

T. LiJ; das spez. Gew. von Lösungen, welche in 100 T.

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60

T. LiJ enthalten, beträgt bei 19°5

1.038	1.079	1.124	1.172	1.224	1.280	1.344	1.414	1.489	1.575	1.670	1.777

KREMERS (*Pogg.* **104**, 133; **111**, 60; *J. B.* **1858**, 40; **1860**, 45); nach GERLACH's Berechnung; (*Z. anal. Chem.* **8**, 285). Ueber Volumveränderungen solcher Lsgg. am letztgenannten Orte. —

			RAMMELSBERG.
LiJ	133.9	71.26	70.40
$3H_2O$	54	28.74	
$LiJ,3H_2O$	187.9	100.00	

B. *Jodsaures Lithium.* $LiJO_3$. a) *Wasserfreies.* — Salzrinden, in 2 T. kaltem, in nicht viel weniger h. W., nicht aber in A. löslich. RAMMELSBERG (*Pogg.* **44**, 555; *Pogg.* **66**, 83). Enthielten 7.98 Li_2O, 92.02 J_2O_5 (Rechn. für wasserfreies Salz 8.25 und 91.75). — MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, 1718) konnten das Salz ebenfalls nur wasserfrei erhalten. 100 g W. lösen bei 18° 80.3 g des Salzes, diese Lösung enthält 44.6% $LiJO_3$, ihr spez. Gew. beträgt 1.568. MYLIUS u. FUNK.

b) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Die neutrale Lösung von LiOH in Jodsäure hinterläßt bei langsamem Verdunsten bei 60° platte perlglänzende Nadeln, welche unter 180° ohne weitere Zersetzung ihr Kristallwasser verlieren. Die Kristalle zerfließen an der Luft, sind sll. in W.; ihre Lsg. in verdünnter H_2SO_4 liefert Kristalle von Jodsäurehydrat, die Lsg. in Jodsäure gesteht beim Abdampfen. DITTE (*Recherch. sur l'acide jodique*, Paris **1870**, 60; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 145).

			DITTE.
Li_2O	30	7.86	7.86
J_2O_5	333.7	87.43	87.30
H_2O	18	4.71	4.85
$2LiJO_3,H_2O$	381.7	100.00	100.01

C. *Ueberjodsaures Lithium.* — Die Lsg. von Li_2CO_3 in einer Lsg. von Ueberjodsäure, setzt in gelinder Wärme verdunstet, eine in W. lösliche Kristallmasse ab, welche nach dem Trocknen im Vakuum beim Erhitzen Wasser, Sauerstoff und Jod abgibt, während ein jodhaltiger Rückstand, vielleicht a) zurückbleibt. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34, 264; *Ann.* 83, 161; *J. B.* 1852, 345). —

a) *Orthohyperjodsaures.* (Nomenklatur vgl. S. 128). $5Li_2O,J_2O_7$. — Bleibt beim Erhitzen von b) bis zum schwachen Glühen und bis die Jodentwicklung aufgehört hat, als gesinterter oder geschmolzener gelbweißer Rückstand, welcher an W. etwas LiJ abgibt und sich leicht in HNO_3 löst, aus welcher Lösung ein Silbersalz $5Ag_2O,J_2O_7$ fällt. RAMMELSBERG. Vielleicht ein Gemenge von LiJ und $2Li_2O_2$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 137, 313).

b) *Dimesohyperjodsaures.* $2Li_2O,J_2O_7,3H_2O$. — Sättigt man eine Lsg. von Ueberjodsäure nicht völlig mit Li_2CO_3, so scheidet sich beim Abdampfen der noch sauren Flüssigkeit ein weißes pulveriges Salz ab, im Exsikkator erscheinen weiße Kristallrinden. Verliert bei 100° kein, bei 200° 9.28 % W., bei 275° geht auch Sauerstoff fort. Bei schwachem Glühen entweichen W., O und J, während a) zurückbleibt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 134, 387; *J. B.* 1868, 163).

	c.		RAMMELSBERG.
4Li	28	5.83	5.38 bis 6.12
2J	254	53.00	53.14 „ 52.20
9O	144	29.92	
$3H_2O$	54	11.25	
$2Li_2O,J_2O_7,3H_2O$	480	100.00	

c) *Metahyperjodsaures.* Li_2O,J_2O_7. — Kristallisiert aus der Lösung von b) in wäßriger Ueberjodsäure in durchsichtigen oder weißen Kristallen des tetragonalen Systems, isomorph mit den entsprechenden NH_4-, Na- und Ag-salzen. Kombinationen von P und der Deuteropyramide P∞. — P = 100°10′ (Polkante); 130°18′ (Mittelkante); *P∞ = 107°28′ (Polkante), 113°34′ (Mittelkante); P : P∞ = *140°5′. Die beobachteten Winkel weichen von den berechneten bis 20′ ab. — In W. wl. und von saurer Reaktion. RAMMELSBERG. —

D. *Ueberjodsaures Lithiumammonium.* $(NH_4)_2O,Li_2O,J_2O_7,7H_2O$. — Aus dem klaren Gemisch von $LiNO_3$ und metahyperjods. Natrium (s. d.) scheidet NH_3 körnige, anscheinend monokline Kristalle aus, welche ihr W. zugleich mit einem Teil des NH_3 bei 100° verlieren. A. IHRE (*Om Öfverjodsyrans Mättningskapacitet,* Örebro 1869, 15).

			IHRE.
Li_2O	30	5.23	5.34
$(NH_4)_2O$	52	9.06	8.87
2J	254	44.25	44.20
7O	112	19.51	19.50
$7H_2O$	126	21.95	
$(NH_4)_2O,Li_2O,J_2O_7,7H_2O$	574	100.00	

E. *Lithiumtetrachlorojodid.* $LiCl_4J,4H_2O$. — Dargestellt durch Zugeben von 60 g Jod zu einer heißgesättigten Lsg. von 20 g LiCl in verd. HCl. Sättigen mit Chlor und Abkühlen. — Lange, gelbe Nadeln, durch Verdunsten der Lsg. im Exsikkator größere Prismen. Zerfließt an der Luft zu einer gelben Flüssigkeit, die unter Entfärbung in eine Lsg. von LiCl übergeht. Schmilzt zwischen 70 und 80°, wird gegen 180° weiß. WELLS und WHEELER (*Z. anorg. Chem.* 2, 259).

	Wells und Wheeler.		
Li	2.01	2.03	2.16
4Cl	40.80	39.96	39.94
J	36.49	37.54	36.77
$4H_2O$	20.68	20.93	—
$LiCl_4J,4H_2O$	99.98	100.46	

Lithium und Phosphor.

A. *Phosphorlithium.* — Man erhitzt Lithiumkarbid, Li_2C_2, in Phosphordampf. Zersetzt W. unter Entwicklung von PH_3. Moissan (*Compt. rend.* **122**, 363). Phosphor bildet mit Lithium eine braune Verbindung, welche mit W. leicht entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt. Troost.

B. *Unterphosphorigsaures Lithium.* LiH_2PO_2,H_2O. — Durch doppelte Umsetzung wird eine Lösung erhalten, welche erst bei starker Konz. sehr kleine, zerfließliche Kristalle absetzt. Farblose durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems. Kombinationen von ∞P∞ mit dem Hemiorthodoma P∞ und dem basischen Pinakoid. Diese Flächen bestimmen den prismatischen Habitus der Kristalle; außerdem das Klinodoma P∞̀. — P∞̀ : P∞̀ = *55° 0' (oben); P∞̀ : ∞P∞ = 94° 40'; ∞P∞ : 0P = *100° 8'; ∞P∞ : P∞ = 136° 12'; 0P : P∞ = *123° 40'; P∞̀ : P∞ = 91° 28'. — Verwittert über H_2SO_4 infolge Verlustes von $^1/_3$ des Kristallwassers, welches völlig bei 200° fortgeht, bei stärkerem Erhitzen entweichen Wasserstoff und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Es hinterbleibt ein durch Phosphor rötlich gefärbter Rückstand, welcher beim Glühen schmilzt, weiß wird, 76.3 % (Rechn. 75.6) des getrockneten Salzes beträgt und ein Gemenge von 2 Mol. Pyrophosphat mit 1 Mol. Metaphosphat ist ($9LiH_2PO_2 = 4PH_3 + 2H_2 + 2Li_4P_2O_7 + LiPO_3$). Durch Abdampfen und Glühen mit HNO_3 werden aus dem wasserhaltigen Salze 92 % (Rechn. 95.5) Lithiummetaphosphat erhalten. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 416).

			Rammelsberg.
Li	7	7.77	7.04
2H	2	2.22	
P	31	34.44	34.09
2O	32	35.57	
H_2O	18	20.00	21.50
LiH_2PO_2,H_2O	90	100.00	

C. *Unterphosphorsaures Lithium.* a) $Li_4P_2O_6,7H_2O$. — 1. Man vermischt Lsgg. von $Na_4P_2O_6$ und LiCl im Verhältnis 1 : 2. — 2. Man löst in freier Unterphosphorsäure soviel Li_2CO_3, daß die Flüssigkeit noch stark sauer reagiert. Rammelsberg (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 153; *Ber. Berl. Akad.* (1891) 753). Wohl schon erhalten von Salzer (*Ann.* **194**, 32). — Wl. in W., ll. in mehr Unterphosphorsäure, Salzer, löslich in 120 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Aus der heißen konz. Lösung in W. und Essigsäure beim Erkalten luftbeständige, glänzende Kristalle. Verliert bei 120° 5 Mol., bei 200° 6 Mol. H_2O. Rammelsberg.

			Rammelsberg.				
			Nach 1			Nach 2	Umkrist.
4Li	28	9.00	8.27	—	65.44 (4Li + 2P + 6O)	9.15	8.83
2P	62	19.87	19.66	50.61 (2P + 6O)		49.5 (2P + 6O)	20.20
6O	96	30.74	—				—
$7H_2O$	126	40.39	41.12	—	—		—
$Li_4P_2O_6,7H_2O$	312	100.00		100.00			

b) *Saures.* $Li_2H_2P_2O_6,2H_2O$. [illegible] rlauge von a) Darst. 2, zur Sirupsdick[illegible] der Luft feucht werden. Rammel[illegible]

			RAMMELSBERG.
2Li	14	6.66	6.79
2P	62	29.52	29.70
2H	96	45.71	—
6O	2	0.95	—
$2H_2O$	36	17.95	—
$Li_2H_2P_2O_6,2H_2O$	210	100.00	

Verlor bei 200° 5.11 % H_2O. RAMMELSBERG.

D. *Orthophosphorsaures Lithium.* — a) Li_3PO_4. — Verbindungen des Lithiums mit H_3PO_4 werden erhalten: 1. durch Zufügen von Phosphorsäure zu in Wasser verteiltem oder darin gelöstem Li_2CO_3 bis zur sauren Reaktion und darauf folgendes Erhitzen. C. GMELIN. RAMMELSBERG (*Pogg.* **76**, 261). Freie Phosphorsäure fällt auch das Lithiumacetat, BERZELIUS, nicht das Sulfat. C. GMELIN. — 2. Durch Fällen von neutralen Lithiumsalzen mit Ammoniumphosphat. — 3. Von LiCl und — 4. von saurem Lithiumacetat mit Ammoniumphosphat und Ammoniak. RAMMELSBERG. Die nach 1, 2 und 4 erhaltenen weißen kristallischen Niederschläge sind nach RAMMELSBERG Li_3PO_4 mit einem von 3.23—7.45 % wechselnden Wassergehalt (Rechn. für $2(Li_3PO_4),H_2O$ = 7.19 %), von dem sie die Hälfte bei 200° verlieren. Dagegen wurde nach 3, also bei Gegenwart von freiem NH_3, *einmal* ein phosphorsäurereicheres krist. Salz mit 11.09 % W. erhalten, welches sich in 200 T. W. löste, beim Glühen zusammensinterte und nach dem Glühen auf $5Li_2O$, $2P_2O_5$ enthielt. (Gef. 33.42 Li_2O, 65.51 P_2O_5; Rechn. 34.46; 65.44). RAMMELSBERG. Ein ähnliches, jedoch wegen unvollständigen Auswaschens nicht natriumfreies Salz erhielt RAMMELSBERG später (*Pogg.* **102**, 442) durch Vermischen einer kalten Lsg. von LiH_2PO_4 mit Na_2CO_3. Es enthielt 32.52 Li_2O, 61.37 P_2O_5, 1.48 Na_2O, 0.78 CO_2 und 3.85 H_2O, nach Abzug des Natriums als $2Na_2O,P_2O_5$, des Kohlendioxyds als Li_2CO_3, der Formel $5Li_2O$, $2P_2O_5$, $^1/_2H_2O$ entsprechend. Beim Abdampfen eines Lithiumsalzes mit Natriumphosphat und -karbonat wird nach BERZELIUS und RAMMELSBERG Natriumlithiumphosphat erhalten.

Nach W. MAYER zeigt das klare Gemisch der Lsg. eines Lithiumsalzes mit Na_2HPO_4 oder K_2HPO_4 beim Stehen langsam zunehmende Trübung, beim Erhitzen scheidet es a) als schweren weißen kristallinischen Niederschlag ab. Von demselben Niederschlage wird noch mehr erhalten, wenn man das bei der Fällung sauer gewordene Filtrat mit NaOH oder KOH neutralisiert, mit NH_3 vermischt und erhitzt. Auch liefern Lithiumsalze flüchtiger Säuren, wenn sie mit überschüssigem Natriumphosphat zur Trocknis verdampft werden, einen Salzrückstand, welcher beim Behandeln mit W. a) zurückläßt. Hierbei ist es einerlei, ob man statt des Natriumphosphats und NaOH Ammoniumphosphat und NH_3 anwendet, nur daß wegen Löslichkeit des Lithiumphosphats in Ammoniumsalzen etwas davon in das Filtrat geht; wendet man aber zum Neutralisieren der frei werdenden Säure ($3LiNO_3 + Na_2HPO_4 = Li_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$) soviel Na_2CO_3 an, daß ein Teil desselben unzersetzt bleibt, so ist dem beim Abdampfen zur Trocknis bleibenden Li_3PO_4 mehr oder weniger Li_2CO_3 beigemischt. Ein Doppelsalz von Natrium- oder Lithiumphosphat, oder Ammonium- und Lithiumphospat, oder ein Lithiumphosphat von anderem Verhältnis zwischen Säure und Base wird hierbei nicht erhalten. — Das durch Erhitzen gefällte Salz bildet ein weißes, schweres, körniges Kristallpulver, bei 300facher Vergrößerung aus radial gestreiften linsenförmigen Körnern bestehend; das durch Abdampfen erhaltene ist amorph, leicht und an den Fingern haftend. Ersteres verliert bei 100° $^1/_2$ Mol. W. Backt auch bei sehr heftigem und anhaltendem Rotglühen im Platintiegel nicht zusammen. Löst sich in 2539 T. reinem, 3920 T. ammoniakhaltigem W., viel leichter in W., welches Ammoniumsalze enthält, aus dieser Lsg. durch Erhitzen mit Aetzalkalien fällbar. Löst sich leicht in HCl oder HNO_3, $Ba(OH)_2$ fällt aus dieser Lsg. alle Phosphorsäure als Baryumphosphat, während alles Lithium in Lösung bleibt. W. MAYER

(*Ann.* 98, 193; *J. B.* **1856**, 330). S. auch Lithiumnatriumphosphat. Schwerer löslich in Essigsäure. RAMMELSBERG (*Wiedem. Ann.* [2] **16**, 694, *Berl. Akad. Ber.* **1882**). Schmilzt beim Glühen nicht, sondern sintert nur schwach. Kann aus einer Schmelze von Kaliumphosphat in orthorhombischen Prismen kristallisiert erhalten werden. OUVRARD (*Compt. rend.* **110**, 1333). Löst sich leicht in geschmolzenem Lithiumchlorid, ohne sich zu verändern. Beim Lösen der Schmelze in W. hinterbleibt es in tafelförmig rhomboidalen Kristallen, welche Winkel von etwa 77° und 103° aufweisen und durch Abstumpfung meist hexagonale oder oktogonale Form zeigen. Auslöschung im parallel polarisierten Licht longitudinal. Spez. Gew. bei 15° 2.41. Ll. in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure. DE SCHULTEN (*Bull. Soc. Chim.* [3], **1**, 479). Löst sich bei 15° in 833 T. W. Phosphoresziert als Kathode im Vakuum blau. BROOKS (*Chem. News*, **62**, 239).

Bei 150° oder geglüht.			RAMMELSBERG.	MAYER.	FRESENIUS.	DE SCHULTEN
$3Li_2O$	90.1	38.82	36.88	37.67	37.96	38.58
P_2O_5	142	61.18	63.12	61.98	62.13	61.42
Li_3PO_4	232.1	100.00	100.00	99.65	100.09	100.00

Bei 30°.			RAMMELSBERG.	MAYER.
$3Li_2O$	90.1	36.03	35.00	35.11
P_2O_5	142	56.78	57.72	57.05
H_2O	18	7.19	7.28	7.42
$2Li_3PO_4,H_2O$	250.1	100.00	100.00	99.68

FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 1, 42; *J. B.* **1861**, 842). — Die Analysen im Mittel zahlreicher Versuche.

b) $Li_3PO_4,2Li_2HPO_4$. — Entstand mehrfach zufällig, meist mit 1 Mol., zuweilen auch mit 2 Mol. H_2O; die Bildungsbedingungen lassen sich nicht angeben; Krusten, löslich in 200 Teilen W. von 15°, schmilzt in der Hitze zu einer porzellanartigen Masse. Verliert bei 150° das Kristallwasser, bei 250° sämtliches W. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG. 1.	RAMMELSBERG. 2.
$7Li_2O$	210	29.66	30.62	30.53
$3P_2O_5$	426	60.14	59.72	60.97
$4H_2O$	72	10.20	11.09	8.03
$Li_3PO_4,2Li_2HPO_4,H_2O$	708	100.00	101.43	99.53

			RAMMELSBERG.
$7Li_2O$	210	28.22	28.46
$3P_2O_5$	426	57.21	57.26
$6H_2O$	108	14.57	15.71
$Li_3PO_4,2Li_2HPO_4,2H_2O$	744	100.00	101.43

c) LiH_2PO_4. — Durchsichtige, in Wasser lösliche Körner. C. GMELIN. — 1. Man löst a) in HNO_3, verjagt die freie Säure durch gelindes Erhitzen, löst den Rückstand in W. und läßt über konz. H_2SO_4 kristallisieren. — 2. Man löst Li_2CO_3 in H_3PO_4 und läßt die vom niederfallenden Salz a) abfiltrierte Flüssigkeit kristallisieren. — 3. Man verdampft Lithiumacetat mit H_3PO_4 zum Syrup. — Zerfließliche kleine Warzen und durchsichtige Kristalle. Verliert bei 100° kein W., schmilzt später, wird fest und zu einem klaren, auch nach dem Erkalten durchsichtigen Glase. RAMMELSBERG. Spez. Gew. 2.461. MERLING (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 687).

			RAMMELSBERG.
Li_2O	30	14.42	13.16 bis 14.02
P_2O_5	142	68.27	64.94
$2H_2O$	36	17.31	17.52
LiH_2PO_4	208	100.00	

d) LiH_2PO_4,H_3PO_4,H_2O. — Man verdunstet

im Exsikkator. Große, durchsichtige, zerfließliche Kristalle, die bis 150° kein W. abgeben. RAMMELSBERG (*Wiedem. Ann.* [2] **16**, 694; *Ber. Berl. Akad.* **1882**).

			RAMMELSBERG. 1.	2.
Li_2O	30	6.81	7.29	7.74
$2P_2O_5$	284	64.55	64.13	64.63
$7H_2O$	126	28.64	28.63	27.62
$2LiH_2PO_4,2H_3PO_4,2H_2O$	440	100.00	100.05	99.99

E. *Pyrophosphorsaures Lithium.* $Li_4P_2O_7,2H_2O$. — Man fällt eine essigsaure Lösung von $5Li_2O,Na_2O,3P_2O_5$ (s. u. Natrium) mit Alkohol. Aeußerst voluminöser Niederschlag. Verliert bei 100° 7.03 %, beim Schmelzen 14.55 % W. MERLING (*Z. anal. Chem.* **18**, 568). Verliert das W. bei 200° und schmilzt in der Hitze zu einer weißen Masse. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1883**).

			MERLING.	RAMMELSBERG.
$2Li_2O$	60	25.22	25.46	—
P_2O_5	142	59.65	60.08	59.78
$2H_2O$	36	15.13	14.55	13.62
$Li_4P_2O_7,2H_2O$	238	100.00	100.09	

F. *Metaphosphorsaures Lithium.* $LiPO_3$. — Li_2CO_3 wird in einem Ueberschuß von H_3PO_4 gelöst, am besten 2 Mol. Li_2CO_3 in 3 Mol. H_3PO_4. Dampft man diese Lösung bis 130° ein, so scheidet sich eine Verbindung von Ortho- und Pyrophosphat von der Formel $6Li_2O,5P_2O_5,8H_2O$ ab, die bei weiterer Steigerung der Temp. wieder in Lösung geht. Erst wenn die überschüssige Metaphosphorsäure in weißen Dämpfen zu entweichen beginnt, scheidet sich das Metaphosphat aus. Die erkaltete M. wird wiederholt mit W. ausgekocht. Schweres, weißes Krystallpulver, unter dem Mikroskop gut ausgebildete Tafeln. Man erhält es auch großkristallinisch oder sehr feinkörnig, je nachdem man mehr oder weniger H_3PO_4, als oben angegeben, verwendet. Gleiche Moleküle Li_2O und H_3PO_4 liefern beim Eindampfen eine harte, schlackige Masse. In sd. W. unl., in Essigsäure kaum, in Mineralsäuren leicht lösl. — Spez. Gew. 2.461. — Bei anfangender Rotglut schmilzt es zu einem farblosen, in W. mit schwach saurer Reaktion löslichen, in A. unlöslichen, hygroskopischen Glase vom spez. Gew. 2.226. MERLING (*Z. anal. Chem.* **18**, 565). TREU (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 441).

			MERLING.	TREU.
Li_2O	30	17.44	17.75	—
P_2O_5	142	82.56	82.65	82.60
Li_2O,P_2O_5	172	100.00	100.40	

G. *Tetrametaphosphorsaures Lithium.* — $4(LiPO_3,H_2O)$. — Wird dargestellt wie das Natriumtetrametaphosphat, [Dimetaphosphat FLEITMANN's, (vgl. dieses)]. Mit A. gefällt mikrokristallinisches Pulver, welches aus W. nicht umkristallisiert werden kann, da sich beim Eindampfen an der Oberfläche eine Haut bildet. Sll., verliert sein Kristallwasser bei 100°. Leitfähigkeit: v 32 λ 81.7; v 1024 λ 123.3. Hieraus geht seine Konstitution als Tetrametaphosphat hervor. WARSCHAUER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 180).

		WARSCHAUER.
$4[Li_2O]$	14.44	14.34
$4[P_2O_5]$	68.24	68.08
$4[2H_2O]$	17.32	17.52
$4[LiPO_3,H_2O]$	100.00	99.94

Lithium, Phosphor und Stickstoff. (Jod.)

A. *Phosphorsaures Lithium-Ammonium.* — Fällt nach BERZELIUS (*Lehrb.* 3. Aufl., **4**, 213) beim langsamen Abdampfen der Lsg. eines Lithiumsalzes mit Ammoniumphosphat in durch-

sichtigen Körnern nieder, welche vor dem Lötrohr unter Verlust von NH_3 schmelzen. Mit Ammoniumorthophosphat erhielten W. MAYER und RAMMELSBERG nur Li_3PO_4, vgl. S. 262.

B. *Lithiumdiammoniummetaphosphat.* $Li_2O,2(NH_4)_2O,3P_2O_5,8H_2O$. — Man läßt das unlösliche Lithiummetaphosphat eine Woche lang mit einer Lsg. von NH_4Cl stehen. In k. W. nicht merklich löslich, löst sich bei 70° schnell und reichlich zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit, aus der es sich beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. Leitvermögen bei 16°: (v = Vol. in Lit., $\lambda 10^7$. molek. Leitvermögen)

v:	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	∞
$\lambda 10^7$:	65	68	72	75	78	81	83	86	89	90

TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, 442).

		TAMMANN.
Li_2O	4.27	4.25
$2(NH_4)_2O$	14.79	14.75
$3P_2O_5$	60.49	60.26
$8H_2O$	20.45	20.64
$Li_2O,2(NH_4)_2O,3P_2O_5,8H_2O$	100.00	99.90

C. *Lithiumammoniumpentametaphosphat.* — Ganz analog dem entspr. Na-Salz (vgl. dieses).

Leitfähigkeit bei 16°:

v	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
$\lambda 10^7$	65	68	72	75	78	81	83	86	89

TAMMANN.

D. *Amidophosphorsaures Lithium.* — Wird aus einer konz. Lösung des Kaliumsalzes in schwer löslichen, kristallinischen Körnern gefällt. Verwandelt sich beim Kochen in Lithiumphosphate. STOKES (*Americ. Chem. J.* 15, 205).

E. *Lithiumphosphorjodat.* $3Li_2O,P_2O_5,18J_2O_5,11H_2O$. — Man löst Lithiumphosphat in kochender H_3PO_4 vom Siedep. 150° und sättigt die siedende Lsg. mit J_2O_5. Kristallisiert beim Abkühlen in kleinen prismatischen Blättchen, die das polarisierte Licht stark ablenken. CHRÉTIEN (*Ann. Phys. Chim.* [7] 15, 393).

		CHRÉTIEN.
$18J_2O_5$	93.33	93.32
P_2O_5	2.21	2.26
$3Li_2O$	1.39	1.32
$11H_2O$	3.07	3.2
$3Li_2O,P_2O_5,18J_2O_5,11H_2O$	100.00	100.10

Lithium und Bor.

Die früher beschriebenen Lithiumborate enthalten wahrscheinlich Karbonat. REISCHLE. Beim Hellrotglühen von 1 Mol. B_2O_3 mit 3—5.1 Mol. Li_2CO_3 entweichen ziemlich konstant 2.5 Mol. CO_2. BLOXAM (*Chem. Soc. Qu. J.* 12, 177; *J. B.* 1859, 72). —

A. *Lithiumborat.* a) *Lithiummetaborat.* Li_2O,B_2O_3. α) *Wasserfrei.* — 1. Man schmilzt B_2O_3 mit beliebigen Mengen Li_2CO_3. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 124, 1091). — 2. Man trägt in abs. A. metallisches Lithium ein und fügt eine alkoholische Borsäurelösung hinzu. — Nach 1. trikline Blättchen; nach 2. weißer, kristallinischer Nd., enthält Kristallalkohol, der im Vakuum nicht, wohl aber bei vorsichtigem Erwärmen entweicht. REISCHLE (*Z. anorg. Chem.* 4, 169).

			REISCHLE.
Li_2O	30	30.00	29.97
B_2O_3	70	70.00	—
Li_2O,B_2O_3	100	100.00	

β) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Man läßt die Lsg. der LiOH und 1 Mol. B_2O_3 kristallisieren. LE CHATELIER.

einer Lsg. von ganz karbonatfreiem LiOH in ausgekochtem W. eine solche von 1 bis 3 Mol. Borsäure und läßt im Vakuum kristallisieren. — Schöne Kristalle, die bei 114° 14 Mol., bei 160° noch 2 Mol. Kristallwasser verlieren. Hexagonale, dünne Tafeln, nach der Basis OP, außerdem ∞P und schlecht ausgebildet auch P; schwache, positive Doppelbrechung. REISCHLE (*Z. anorg. Chem.* 4, 169). Rhomboedrisch-einachsige Krystalle. LE CHATELIER. Gemessen von TERMIER (*Bull. Soc. Min. franç.* 20, 257). Spez. Gew. 1.397 bei 14.7°. Schmelzpunkt 47°. Verwittert langsam an der Luft. LE CHATELIER. Hydratationswärme + 43.4 Kal. Lösungswärme — 28.4 Kal. Bildungswärme $B_2O_{3\,Lös.} + 2LiOH_{Lös.} = 2 \times 9.3$ Kal. $B_2O_3 + LiOH = 1 \times 9.8$ Kal.

			REISCHLE.	LE CHATELIER.
Li_2O	30	7.73	7.57	7.8
B_2O_3	70	18.04	—	—
$16H_2O$	288	74.23	74.21	74.1
$Li_2O,B_2O_3,16H_2O$	388	100.00		

b) $Li_2O,2B_2O_3,5H_2O$. — Man kocht gleiche Aeq. Li_2CO_3 und Borsäure, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, filtriert das überschüssige Karbonat ab und dampft zur Syrupdicke ein. Der Syrup wird durch Kneten mit immer neuen Mengen Alkohol zur Kristallisation gebracht. — Rein weißes, nicht sehr dichtes Pulver, zeigt unter dem Mikroskop kristallartigen Habitus. Nach ARFVEDSON Kristalle, welche alkalisch schmecken und reagieren, beim Erhitzen unter Aufblähen ihr Kristallwasser verlieren und zu einem klaren Glase schmelzen; nach C. GMELIN durchsichtiger Gummi. — Schmilzt am Platindraht zu einer schwarzen Perle, die nach Betupfen mit H_2SO_4 und erneutem Glühen farblos wird. Gibt bei 200° 2 Mol. Kristallwasser ab. FILSINGER (*Arch. Pharm.* 208, 211). Ll. in W. ARFVEDSON.

			FILSINGER.
Li_2O	30	11.53	11.60
$2B_2O_3$	140	53.84	—
$5H_2O$	90	34.61	34.17
$Li_2O,2B_2O_3,5H_2O$	260	99.98	

c) $Li_2O,3B_2O_3,6H_2O$. — Man teilt eine bestimmte Menge Borsäure in zwei Teile, versetzt den einen mit soviel Li_2CO_3, als sich darin in der Hitze auflöst, fügt den anderen Teil hinzu und bringt zur Kristallisation wie bei b). Kristallinisch, macht unter dem Mikroskop den Eindruck eingetrockneter Schüppchen. Dichter und schwerer als b). Sll. in W., unl. in A. und Ae. Verhält sich beim Glühen wie b). FILSINGER.

			FILSINGER.
Li_2O	30	8.60	8.54
$3B_2O_3$	210	60.34	—
$6H_2O$	108	31.03	29.59
$Li_2O,3B_2O_3,6H_2O$	348	99.97	

d) $Li_2O,4B_2O_3$. — α) *Wasserfrei.* — Man schmilzt ein Mol. Li_2CO_3 mit sechs Mol. B_2O_3 eine Stunde lang bei 500—600°, und zieht die Schmelze mit W. aus. Unlösliche prismatische Kristalle. LE CHATELIER (*Bull. Soc. Chim.* [3] 21, 35).

		LE CHATELIER.
Li_2O	9.7	9.85
$4B_2O_3$	90.3	—
$Li_2O,4B_2O_3$		

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Man kocht eine Lsg. von Lithiumacetat mit 2 Aeq. B_2O_3 längere Zeit, dampft dann mehrmals zur Syrupdicke ein und läßt schließlich über Schwefelsäure stehen. Schneeweiße, äußerst harte, klingende Krusten. — Auf diesem Wege wurde auch einmal ein Salz von der Zus.

$Li_2O,4.5B_2O_3,10H_2O$ erhalten. Dasselbe ist aber nur ein mit B_2O_3 verunreinigtes Produkt, da es durch Erschöpfen mit Alkohol in d) übergeht. FILSINGER.

			FILSINGER.
Li_2O	30	6.08	6.21
$4B_2O_3$	280	57.10	—
$10H_2O$	180	36.73	36.66
$Li_2O,4B_2O_3,10H_2O$	490	99.91	

B. *Borfluorlithium.* — Durch Fällen von Barymborfluorid mit Li_2SO_4. Kristallisiert bei langsamem Abdampfen bei 40° in großen Säulen, welche wie das Natriumsalz schmecken, an der Luft feucht und flüssig werden und dabei kleine rhomboedrische, schwerlösliche, nicht weiter untersuchte Kristalle abscheiden. — Ll. in W. BERZELIUS.

Lithium und Kohlenstoff.

A. *Acetylenlithium. Lithiumkarbid.* Li_2C_2. — 1. Man erwärmt Lithiumacetylid-Acetylenammoniak (vgl. S. 270) im Vakuum. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, 916). — 2. Man mischt gleiche Teile Kohlenstoff und Lithium und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im Vakuum in einem Eisenschiffchen, welches in einem schwerschmelzbaren Glasrohr liegt zur dunklen Rotglut. Das Glasrohr ruht dabei seinerseits in einer Porzellanröhre. Bei Verwendung von Zuckerkohle tritt Feuererscheinung ein. Diamant reagiert in gleicher Weise, wie amorphe Kohle. GUNTZ (*Compt. rend.* **126**, 1866). — 3. Man erhitzt Lithium in einem Strom von Acetylen. — 4. Man erhitzt ein Gemenge von 4 At. Kohlenstoff und einen Mol. Li_2CO_3 im elektrischen Ofen so lange, bis die Reaktion sehr energisch zu werden beginnt, d. h. bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 50 V. 10—12 Minuten, bei Anwendung eines ebensolchen von 950 Amp. 4 Minuten. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, 362). — 5. Man erhitzt Lithium mit Bogenlichtkohle im Vakuum. — 6. Man erhitzt Lithium im CO- oder CO_2-Gasstrom auf dunkle Rotglut. Bei höherer Temp. bildet sich nur wenig Karbid. GUNTZ (*Compt. rend.* **123**, 1273).— Erhitzt man Lithium in einem Strom von Aethylen oder Acetylen, so bildet sich neben Lithiumkarbid die den Gleichungen $C_2H_4 + 6Li = Li_2C_2 + 4LiH$, resp. $C_2H_2 + Li_4 = C_2Li_2 + 2LiH$ entsprechende Menge Lithiumhydrid (vgl. S. 243). Das Reaktionsprodukt aus Lithium und C_2H_4 enthielt 58.98; 59.39; 59.86 % Li statt theor. 60 % Li; es entwickelte mit W. 5.64 % H statt theor. 5.71 %. GUNTZ.

Nach 1. weißes Pulver, das sich bei Berührung mit W. entzündet. Nach 2. graue Masse. GUNTZ (*Compt. rend.* **126**, 1866). Weiße M. von kristallinischem Bruch, durchscheinend wie ein Alkalichlorid, zeigt unter dem Mikroskop durch Luftfeuchtigkeit leicht veränderliche glänzende Kristalle. Spez. Gew. 1.65 bei 18°. Zerbricht leicht und ritzt das Glas nicht. Ist ein äußerst energisches Reduktionsmittel; brennt in der Kälte in Fl und Cl mit großem Glanz, bei geringem Erwärmen in Br- und J-dampf; entzündet sich unter Rotglut und brennt lebhaft in O, S und Se-dampf, desgl. in P-dampf, wobei ein Phosphid entsteht, das mit k. W. PH_3 entwickelt. Verbindet sich bei Rotglut mit As; $KClO_3$, KNO_3 und $KMnO_4$ oxydieren es bei ihrem Schmp. mit schönem Glanz; geschmolzenes KOH zersetzt es unter großer Wärmeentwicklung; konzentrierte Säuren greifen es nur sehr langsam an. Es zersetzt W. in der Kälte [illegible] wicklung von reinem Acetylen. 1 kg Li_2C_2 liefert bei dieser [illegible] 587 l C_2H_2. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, 363). Dissoziiert in d[illegible] wieder. Reduziert geschmolzenes LiCl zu Li_2Cl. GUNTZ.

			Moissan.
2C	24	63.16	65.55
2Li	14	36.84	33.41
C_2Li_2	38	100.00	98.96

B. *Lithiumacetylid-Acetylen-Ammoniak.* $C_2Li_2,C_2H_2,2NH_3$. — Bildet sich genau wie das Kaliumacetylid-Acetylen (vgl. S. 153) nach Moissan. Sehr schöne, rhomboedrische, durchscheinende Kristalle, unter der Lupe dem isländischen Doppelspat ähnlich. Verbrennt bei Berührung mit W., desgl. in Cl unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Fängt Feuer in SO_2 und CO_2; dissoziiert leicht in Luft oder H, wobei Li_2C_2 als weißes Pulver hinterbleibt. Ber.: 48.97 % C, Gef.: 48.43 % C. Moissan (*Compt. rend.* 127, 916).

C. *Kohlensaures Lithium.* a) Li_2CO_3. — Das durchsichtige LiOH wird an der Luft durch Aufnahme von CO_2 undurchsichtig. C. G. Gmelin. — 1. Man fällt Li_2SO_4 durch Barymacetat, filtriert, dampft ab und zerstört das Lithiumacetat durch Glühen. Berzelius. — 2. Man löst in einer konz. Lsg. von LiCl überschüssiges Ammoniumkarbonat und wäscht das gefällte Li_2CO_3 mit A. Berzelius. Stas gießt die aus gleichen T. LiCl und W. bereitete Lsg. in überschüssiges Ammoniumkarbonat, welches in konz. NH_3 gelöst ist, und erhitzt im Wasserbade bis zur Ammoniakentwicklung und solange sich der Nd. noch vermehrt. So fällt die Hälfte des Lithiums als körniges Pulver nieder; in der Kälte wird nur $^1/_8$ und zwar als Gallerte gefällt. Der Niederschlag ist mit verd. NH_3 zu waschen. Stas. — 3. Man behandelt das aus $LiNO_3$ durch Erhitzen mit Kupfer dargestellte Li_2O mit CO_2. Troost. — Zur Reinigung löst man in W. unter Einleiten von CO_2 und erhitzt, wobei das reinere Salz kristallinisch niederfällt. Troost. Stas. Es ist bei 200° zu trocknen. Fällt man mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3, so hält der Niederschlag hartnäckig Alkali zurück. Troost. — Leichtes weißes Pulver oder, durch Kochen der Lsg. des sauren Salzes erhalten, Kristallkrusten. Arfvedson erhielt durch langsames Abdampfen der wss. Lsg. kleine, an der Luft schwach verwitternde Säulen, Kralowansky perlglänzende Würfel. Flückiger (*Arch. Pharm.* 225, 509) gewann 1 mm lange, schöne Prismen, unter dem Mikr. ungleich sechsseitige Säulen, deren eines Ende einen einspringenden Winkel bildet, als er eine bei 15° gesättigte Lsg. einige Zeit auf das siedende Wasserbad stellte.

Bildet bei sehr langsamem Verdunsten übersättigte Lsgg. Flückiger erhielt eine solche v. spez. Gew. 1.0278, welche 1 T. Li_2CO_3 in 45.57 T. W. enthielt. 100 T. k. W. lösen 1 T., Vauquelin; 100 T. von 13° lösen 0.769, von 102° 0.778 T. Li_2CO_3, bei dieser Temp. siedet die gesättigte Lsg., Kremers (*Pogg.* 99, 48; *J. B.* 1856, 275); 100 T. k. oder h. W. lösen 1.2 T. Li_2CO_3. Troost. 100 T. W. lösen bei 0° 1.539, bei 10° 1.406, bei 20° 1.329, bei 50° 1.181, bei 75° 0.866, bei 100° 0.728 T., bei 102° wieder mehr des Salzes. Bewad (*J. russ. phys. Ges.* 1884, 591). Bei 15° 1.4784, bei 100° 0.7162 Teile. Draper (*Chem. N.* 55, 169). — Unl. in A. C. Gmelin. — Verliert beim Kochen mit Wasser CO_2. Flückiger. — Optische Refraktion der wss. Lsg.: $\mu = 0.577$, $M\mu = 42.7$. Doumer (*Compt. rend.* 110, 40). — Spez. Gew. gegen W. von 17°.5 = 2.111, Kremers (*Pogg.* 99, 443; *J. B.* 1857, 67), bei 0° = 2.111, beim Schmelzpunkte 1,787, Quincke (*Pogg.* 138, 141; *J. B.* 1869, 35), bei 800—1000° 1.765—0.00034 (t—900). Brunner (*Z. anorg. Chem.* 38, 350). Schmilzt in dunkler Glühhitze, Arfvedson bei 618°, Ramsay u. Eumorphopoulos (*Phil. Mag.* [5] 41, 62), viel leichter als Na_2CO_3 oder K_2CO_3, Flückiger, zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, Hermann (*Pogg.* 15, 480), welche beim Erkalten schmelzartig, Arfvedson, kristallinisch, Turner, gesteht und in perlglänzende Bruchstücke zerfällt. Hermann. — Daten über die Schmelzbarkeit von Gemischen von Li_2CO_3 mit Na_2CO_3 gibt Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 709). — Verflüchtigt sich im

heißesten Teil der Bunsenflamme 8.74, BUNSEN, 10.00, NORTHON und ROTH (*J. Amer. Chem. Soc.* **19**, 155), mal so schnell als die gleiche Menge NaCl. Zersetzt sich schon vor dem Schmelzen, verliert anfangs rasch, dann langsamer einen Teil des CO_2, welcher bis zu 83 % des vorhandenen betragen kann. TROOST. Erhitzt man im Vakuum, so kann man das gesamte CO_2 austreiben, doch verflüchtigt sich dabei auch zum großen Teil das entstandene Oxyd. LEBEAU (*Compt. rend.* **136**, 1256). — Tension des CO_2 im Vakuum nach LEBEAU:

Temp.	Druck in mm	Temp.	Druck in mm
580°	0	830°	34
610°	1	840°	37
620°	3	860°	41
640°	8	890°	50
710°	16	930°	61
740°	19	1000°	91
777°	23	1200°	300
800°	29		

Geht bei $1^1/_2$ tägigem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut in Li_2O über. DITTMAR (*J. soc. chem. Ind.* **3**, 138; **7**, 730. Greift beim Schmelzen Platin nur bei Luftzutritt an. DITTMAR. Wird durch Glühen mit Kohle leicht in Lithium verwandelt (vgl. S. 239). TROOST. — Reagiert bei Rotglut mit Aluminiumpulver unter Entzündung und Hinterlassung eines grauschwarzen Rückstandes, der mit Wasser H entwickelt. FRANCK (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 439). Aehnlich, aber äußerst heftig reagiert ein Gemenge von 1 Mol. Li_2CO_3 und 3 At. Mg schon weit unter Rotglut. WINKLER (*Ber.* **23**, 46). Gibt das CO_2 an BaO und CaO ab, zersetzt beim Kochen die Ammoniumsalze und fällt die Metallsalze. VAUQUELIN. —

Neutralisationswärme für Li_2CO_3 : 20.410 Kal., für $LiHCO_3$: 22.110 Kal. MÜLLER (*Ann. Phys. Chim.* [6] **15**, 531).

			SCHAFFGOTSCH.	DIEHL.
Li_2O	30.04	40.57	39.83	40.57
CO_2	44	59.43	60.17	59.43
Li_2CO_3	74.04	100.00	100.00	100.00

Das Lithiumkarbonat enthält oft 8—10 % Magnesia alba. STAS.

b) *Saures.* — Mit Lithiumkarbonat gesättigtes W. löst noch mehr davon auf, wenn man CO_2 durchleitet. ARFVEDSON. 100 T. W. vermögen dabei 5.25 T. zu lösen, TROOST, 5.45 T., GOLDAMMER (*J. Pharm. Chem.* [5] **14**. 79), 5.501 T. bei 13°, BEWAD, Gegenwart anderer Alkalibikarbonate vergrößert die Löslichkeit, CARLES (*Journ. Pharm. Chem.* [5] **21**, 549). Die Lsg. setzt beim Stehen an der Luft oder Verdampfen Salz a) ab. C. GMELIN. RAMMELSBERG.

D. *Essigsaures Lithium.* $LiC_2H_3O_2$. a) *Normales.* — α) *Wasserfrei.* — Das durch Schmelzen entwässerte Salz ist weiß und undurchtig; es schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einem Oele, welches sich bei stärkerem Erhitzen mit dem Geruch nach brenzlichem Oel und Aceton aufbläht, und vor dem Lötrohre plötzlich mit prächtiger violettroter Flamme verbrennt, ein Gemenge von Li_2CO_3 und Kohle hinterlassend.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Bei 89° schmelzende Tafeln. LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* **24**, 517).

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus der wss. Lsg. kristallisiert es in wasserhaltigen zollangen geraden Säulen, oft mit abgestumpften scharfen Seitenkanten.

Rhombisch, mit den Flächen 0P, ∞P, ∞P̄∞. Verhältnis der Nebenachsen 1 : 1.15975. Gewöhnlich Zwillinge. SCHABUS (*Bestimmungen der Kristallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte.* Wien. 1855; *J. B.* 1854. 433). Es bläut rotes Lackmus, und schmeckt milde, anfangs süßlich, dann angenehm salzig. — Die Kristalle verwittern nicht in trockner Luft, schmelzen bei 49° teilweise,

völlig zu einer dicken Flüssigkeit, welche bei 95° unter Wasserverlust zäher wird, und dann beim Erkalten zu einer durchsichtigen M. erstarrt. Bei weiterem Erhitzen wird sie unter Aufblähen ebenfalls fest. — Zerfließt nur in feuchter Luft. 1 T löst sich bei 15° in 0.2833 T. (also weniger als 1/3) W., welche Lsg. bei + 4° völlig erstarrt. Es löst sich bei 14° in 4.64 T. A. von 0.81 spez. Gew. und auch etwas in Ae. PLEISCHL (*Zeitschr. Phys.* v. W. 4, 108). — Leitfähigkeit: OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **1**, 104).

ARFVEDSON u. TURNER (*Edinb. J. Sc.* **3**, 467) erhielten das Salz nur als eine gummiartige M., mit wenig W. eine schleimige Lsg. bildend.

	Kristallisiert.		PLEISCHL.
Li_2O	28.8	14.20	13.91
$(C_2H_3O)_2O$	102	50.30	49.31
$4H_2O$	72	35.50	36.78
$LiC_2H_3O_2,2H_2O$	202.8	100.00	100.00

b) *Saures.* $LiC_2H_3O_2,CH_3CO_2H$. — α) *Wasserfrei.* Man verdunstet eine Lsg. von a) in Essigsäuremonohydrat bei gew. Temp. Schmilzt oberhalb 100°, zeigt leicht Ueberschmelzung. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 247.

			LESCOEUR.
$0.5Li_2O$	15	11.90	11.54
$C_2H_3O_{1.5}$	51	40.49	—
$C_2H_4O_2$	60	47.61	49.05
$LiC_2H_3O_2,HC_2H_3O_2$	126	100.00	

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus verdünnter Essigsäure. LESCOEUR.

			LESCOEUR.
$0.5Li_2O$	15	10.4	10.56
$C_2H_3O_{1.5}$	51	35.4	—
$C_2H_4O_2$	60	41.7	41.80
H_2O	18	12.5	—
$LiC_2H_3O_2,HC_2H_3O_2,H_2O$	144	100.0	

Aus der Tension der essigsauren Lsg. bei 80° geht hervor, daß bei dieser Temp. nur dieses eine saure Salz existiert. LESCOEUR.

E. *Oxalsaures Lithium.* — a) *Normales.* $Li_2C_2O_4$. — Man neutralisiert Li_2CO_3 mit Oxalsäure und dampft ein. Wasserfreie Kristallkrusten, aus einem Aggregat mikroskopischer, zugespitzter, sich durchkreuzender und auch zu Kugeln verwachsener Nädelchen bestehend. Von schwach salzig bitterem Geschmack. Spez. Gew. = 2.1213 bei 17.5°, löslich in 15.8 T. kaltem, ein wenig mehr in siedendem W. Dichte der gesättigten Lg. 1.0438. STOLBA (*Sitzungsber. der böhmischen Ges. d. Wissensch.*, *Prag*, *April* 1880; *J. B.* 1880, 283). — Lösl. in 13.1 T. W. von 19.5°. Die Lsg. bläut rotes Lakmus schwach. Unl. in A. und Ae. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **100**, 308).

		SOUCHAY u. LENSSEN.
Li_2O	28.92	29.0—29.14

b) *Saures.* $LiHC_2O_4,H_2O$. Große Tafeln. Lösen sich in 14.8 T. W. von 10°, RAMMELSBERG in 12.8 T. W. von 17°, auch etwas in A., SOUCHAY u. LENSSEN. Enthalten 12.97 Li_2O (Rechn, 12.88 Li_2O) SOUCHAY u. LENSSEN.

F. *Weinsaures Lithium.* a) *Normales.* Bleibt beim Abdampfen der Lsg. als weiße, undurchsichtige, nicht kristallinische, nicht zerfließende, C. GMELIN, leicht in W. lösliche und dann auswitternde Masse, ARFVEDSON. Das getrocknete Salz liefert beim Verbrennen 44.44 % Li_2CO_3. DULK (*Schw.* **64**, 180 und 193; *Ann.* **2**, 39).

$[\varrho]_D = 35.84$; $[M]_D = 58.06$. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1076).

b) *Saures.* — Kristallisiert nicht, GMELIN, zweigliedrige Säulen SCHABUS (*Best.* 65; *J. B.* **1854**, 396). Weiße, glänzende kleine Kristalle, DULK, leichter lösl. als a). GMELIN. $[\varrho]_D = 27.43$; $[M]_D = 42.79$. LANDOLT.

			Dulk.
Li_2O	28.8	7.89	7.60
$2C_4H_4O_5$	264	72.37	—
$4H_2O$	72	19.74	19.22
$LiH_5C_4O_6,1.5H_2O$	182.4	100.00	

Schabus fand nur 1 Mol. H_2O. Gibt beim Glühen 20.22 % Li_2CO_3. Dulk.

G. *Cyanlithium.* — Li(fest) + CN(gasf.) + aq. = LiCN(gelöst) + 65.120 Kal. Varet (*Compt. rend.* 121, (1895) 598).

H. *Schwefelkohlenstoff-Schwefellithium.* — Die pomeranzengelbe Lsg. hinterläßt beim Eintrocknen eine hygroskopische, in W. und A. lösliche Salzmasse. Berzelius.

I. *Schwefelcyanlithium.* — Sehr zerfließliche Blätter. Hermes (*Zeitschr. Chem.* (1866), 417).

Lithium und Kalium.

A. *Lithiumkalium.* — Durch Zusammenschmelzen beider Metalle oder durch Einwirkung von Kalium auf LiCl werden Legierungen erhalten. Troost.

B. *Kaliumlithiumsulfit.* $LiKSO_3,\frac{1}{2}H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. von $LiHSO_3$ die berechnete Menge K_2CO_3. Der durch Eindunsten auf dem Wasserbade erhaltene Syrup kristallisiert erst in Schnee-Kochsalz-Kältemischung. Glänzende, leicht lösliche Kristalle, die über H_2SO_4 den Glanz verlieren. Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] 37, 251).

		Röhrig.
K_2O	34.82	35.34
Li_2O	11.12	11.19
$2SO_2$	37.40	46.71
H_2O	6.66	6.76
$K_2O,Li_2O,2SO_2,H_2O$	100.00	100.00

C. *Kaliumlithiumsulfat.* — Aus der wss. Lsg. eines Gemisches gleicher Mol. K_2SO_4 und Li_2SO_4 kristallisiert zuerst K_2SO_4, dann erscheinen rhomboedrische Kristalle eines Doppelsalzes, welches gleiche Atome Kalium und Lithium enthält, endlich sehr kleine monokline Kristalle mit 22.91 % Schwefel, 11.84 Wasser, (Rechn. 22.73 S, 12.78 H_2O). annähernd der Formel $K_2Li_2(SO_4)_3,5H_2O$ entsprechend Rammelsberg. Die hexagonalen Kristalle sind Kombinationen der Grundgestalt P mit dem Prisma ∞P und dem basischen Pinakoid. P = 125° (Mittelkante), = 127°20' (Polkante); P : ∞P = *152°30'. Beobachtung und Rechnung differieren bis 20'. Rammelsberg. Spaltbar nach 0P, optisch einachsig Schabus. Kristalle derselben Form und Dimensionen wurden von Schabus (*Bestimmungen der Kristallgestalten*, Wien 1855, 16; *J. B.* 1854, 323) gemessen, aber sie zeigen nach Knobloch eine andere Zusammensetzung. Auch kristallographisch untersucht von Wulff (*Z. Krist.* 17, 595 und Traube (*Jahrb. f. Min.* 1892, II. 58). — Li_2SO_4,K_2SO_4 ist wahrscheinlich die Zusammensetzung eines von Schabus (*Bestimmungen der Kristallgestalten*, Wien 1855, 15; *J. B.* 1854, 323), für wasserfreies Lithiumsulfat gehaltenen Salzes. Wyrouboff (*Bull. Soc. Min.* 3, 200).

			Rammelsberg. a.	Rammelsberg. b.				Knobloch.
K	39.1	27.49	28.61	27.28	4K	156.5	34.12	34.23
Li	7	4.92	4.53	4.98	2Li	14	3.05	2.95
S	32.1	22.57	22.26	22.55	3S	96.2	20.97	20.75
4O	64	45.02			12O	192	41.86	
$KLiSO_4$	142.2	100.00			$K_4Li_2(SO_4)_3$	458.7	100.00	

D. *Kaliumlithiumpyrophosphat.* — Mischungen von LiCl m[illegible] geben bei hohem Lithiumgehalt schon in der Kälte, sonst in[illegible] kristallisierte Niederschläge. Eine Verbindung von der For[illegible] fällt beim Erwärmen einer solchen Mischung gleicher Mol[illegible]

in kristallwasserhaltigen, mikroskopischen, schiefwinkligen Tafeln aus, die bei 100° 12.49 % (2 Mol.) beim Schmelzen 18.74 % (3 Mol.), Wasser verlieren. Die Lithium-Kaliumphosphate schmelzen in der Glühhitze um so leichter, je lithiumreicher sie sind. KRAUT, NAHNSEN u. CUNO (*Ann.* **182**, 170).

	Entwässert.		CUNO.
$3Li_2O$	90	19.22	19.53
K_2O	94.3	20.14	20.19
$2P_2O_5$	284	60.64	60 69
$KLi_3P_2O_7$	468.3	100.00	100 00

E. *Kaliumlithiummetaphosphat.* $Li_2O,2K_2O,3P_2O_5,4H_2O$. — Darstellung und Verhalten wie das des Lithiumdiammoniummetaphospats (vgl. S. 265). TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 443).

		TAMMANN.
$2K_2O$	26.30	25.95
Li_2O	4.20	4.11
$3P_2O_5$	59.45	59.16
$4H_2O$	10.05	10.60
$2K_2O,Li_2O,3P_2O_5,4H_2O$	100.00	99.82

F. *Weinsaures Kalium-Lithium.* — Durch Sättigen des Weinsteins mit Li_2CO_3. Große, gerade, schwach geschobene 4seitige Säulen, von salzigbitterem Geschmack, wenig verwitternd. Ll. in W. C. GMELIN. Zweigliedrig, mit Hemiedrie des Oktaeders. ZEPHAROWICH (*Ber. Wien. Akad.* **41**, 520; *J. B.* **1860**, 251). In der Wärme schmelzend. DULK.

Kristalle.			DULK.
$0.5K_2O$	47.2	22.30	22.17
$0.5Li_2O$	14.4	6.81	6.54
$C_4H_4O_5$	132	62.38	
H_2O	18	8.51	8.71
$KLiC_4H_4O_6,H_2O$	211.6	100.00	

G. *Traubensaures Kalium-Lithium.* $KLiC_4H_4O_6,H_2O$. — Spez. Gew. 1.610. Isomorph mit dem LiRb-Salz, (s. d.) WYROUBOFF.

Lithium und Rubidium.

A. *Weinsaures Rubidium-Lithium.* $RbLiC_4H_4O_6,H_2O$. — Spez. Gew. 2.281. Rhombisch. a : b : c = 0 5414 : 1 : 0.2906. Beobachtete Formen: (010), (001), (110), (120), (332), (302). Gemessen: (110) : $(1\bar{1}0)$ = 56°52'; (332) : (001) = *42°28'; (332) : (302) = *18°45'; berechnet: (120) : $(1\bar{2}0)$ = 98°34'; (101) : $(\bar{1}01)$ = 56°26'. WYROUBOFF (*Bull. soc. min. franç.* **6**, (1883) 53; *Z. Krist.* **10**, 1885) 623).

B. *Traubensaures Rubidium-Lithium.* $RbLiC_4H_4O_6,H_2O$. — Spez. Gew. 2.192. Monosymmetrisch. 0.5693 : 1 : 0.3364. β = 84°22'. Beobachtete Formen: (100), (130), (031), (263). Stets Zwillinge nach (100), tafelförmig nach der Zwillingsebene. Gemessen: (130) : $(1\bar{3}0)$ = *119°2'; (263) : $(2\bar{6}\bar{3})$ = 19°38'; $(\bar{2}63)$: $(\bar{2}6\bar{3})$ = 51°52'; berechnet (110) : $(1\bar{1}0)$ = 59°4'; $(\bar{2}63)$: $(\bar{1}30)$ = 62°22'; (031) : $(0\bar{3}1)$ = 89°16'; (031) : $(\bar{2}63)$ = 22°58'. Isomorph mit dem Li-K- und Li-NH_4 Salz. Zeigt in der Mutterlauge rote Triboluminessenz WYROUBOFF.

Fritz Ephraim.

NATRIUM.

Aeltere Literatur s. bei Kalium.

Natronmetall, Natronium, Sodium. — A. *Geschichte.* Vgl. S. 1. Das metallische Natrium wurde 1807 von H. Davy zuerst dargestellt. Seine erste fabrikmäßige Darstellung verdankt man den Bemühungen H. Sainte-Claire Deville's.

B. *Vorkommen.* — In überaus großer Menge: im festen Zustande als Natriumkarbonat; als Natriumcalciumkarbonat (im Gay-Lussit); als Natriumborat, Natriumcalciumborat (im Boronatrocalcit und Cryptomorphit); als Natriumammoniumphosphat; wasserfrei und wasserhaltig als Natriumsulfat, sowie in Verbindung mit Calciumsulfat (Glauberit, Lecontit) und mit Magnesiumsulfat (Bloedit, Loeweit). Als Natriumchlorid und als Natriumnitrat. Als Aluminiumnatriumfluorid im Kryolith und verwandten Mineralien. — In Silikaten als wesentlicher, nie fehlender Bestandteil, häufiger noch zu 1 oder mehreren Prozenten als Ersatz für Calcium oder Kalium, in kleineren oder größeren Spuren wohl in fast jedem Silikat. Wasserfreie Natrium-Aluminiumsilikate (häufig auch Eisenoxyd oder -oxydul, Calcium, Magnesium, Kalium u. a. Basen enthaltend) sind Nephelin, Sodalith, Oligoklas, Albit; wasserhaltige Natrolith und Analcim; wasserfreie, aber schwefelhaltige, Lapislazuli, Hauyn und Nosean; Labradorit und Andesin enthalten das Natrium vielleicht als Ersatz für Calcium. Neben wenig oder gar keinem Aluminium findet sich das Natrium im Pektolith, einem Calcium-Natrium-Silikat, im Akmit, einem Ferri-Natrium-Silikat. Kuhlmann (*Ann.* **41**, 220) fand Natrium in allen Arten Kalkstein, im Dolomit, Talk, Asbest, Smaragd, Braunstein, Roteisenstein, Molybdänglanz und Antimonglanz; Schramm u. Faist (*J. prakt. Chem.* **47**, 440 u. 446; *J. B.* **1849**, 816 u. 817) fanden es in allen Kalksteinen Württembergs, Stas in allen Marmorsorten. Ueber das Vorkommen in Erzen: Hartley und Ramage (*J. Chem. Soc.* **65**, 533). — Meerwasser, Salzsoolen, Mineralwasser und Quellwasser enthalten Natrium als Natriumchlorid, seltener als Natriumkarbonat, -borat oder -sulfat.

Spektralanalytisch läßt sich Natrium gewöhnlich in der atmosphärischen Luft und in allen der Luft ausgesetzten Gegenständen erkennen, da kochsalzhaltige Sonnenstäubchen in der Atmosphäre verbreitet sind. Kirchhoff u. Bunsen.

In den Pflanzen anscheinend ebenso regelmäßig wie Kalium, doch in den wichtigern Kulturpflanzen meist in sehr viel kleinerer Menge und nicht wie das Kalium in bestimmten Organen angehäuft, sondern gleichmäßig durch die ganze Pflanze verbreitet. Die Entbehrlichkeit der Natriumverbindungen für die Vegetation ist nicht erwiesen, da aber die aufsaugenden Wurzelorgane sich der Kochsalzaufnahme nicht verschließen, so wechselt der Natriumgehalt der Pflanzenasche zwischen der kleinen, vielleicht unentbehrlichen Menge und der größeren, welche die Pflanze ohne Beeinträchtigung ihres Wachstums verträgt. F. Schulze. Auch die Vegetationsversuche, bei welchen in (anscheinend) natriumfreien Lsgg. Pflanzen erwuchsen, vermögen die Entbehrlichkeit des Natriums nicht zu erweisen, da die Asche der Versuchspflanzen regelmäßig Na enthielt. Birner u. Lucanus (*Landwirtsch. Versuchsst.* 8, 128). Nobbe, J. Schröder u. R. Erdmann (*das.* **13**, 321). Das Na findet sich ganz oder fast ganz in dem in W. unl. Teil der Pflanzenaschen (so bei den Samen der Bohne, den Aepfeln, Erdbeeren, Kleeheu u. Wiesenheu), da es mit den Erdalkaliphosphaten unlösliche Verkindungen eingeht; in dem wäßrigen Auszuge ist häufig kaum Natrium nachweisbar. G. Bunge (*Ann.* **172**, 16). So und teilweise aus den angewandten analytischen Methoden erklärt sich der Irrtum von Peligot (*Ann.* [illegible]
18, 353; **23**, 406; **30**, 218), welcher viele Pflanzen [illegible]
Weizen und Hafer, Knollen und Stengel von K[illegible]
buche, Bohnen) natriumfrei oder nur dadurch [illegible]
Atmosphäre wachsend, auf ihrer Oberfläche [illegible]

zahlreiche Aschenanalysen widersprechen dieser Angabe Peligot s, namentlich erweist sich Tabak verschiedener Länder, zumal der von Virginien nach Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, 214) bei spektralanalytischer Prüfung als natriumhaltig. Die Asche der Roßkastanie enthält kaum eine Spur Na. E. Wolff (*J. prakt. Chem.* 44, 385; *J. B.* 1847 u. 1848, 1078).

Die Asche von Pflanzen, welche in einem kochsalzreichen Medium wuchsen, wie die der Salzwasser- und Meerstrandpflanzen, auch die mancher Süßwasserpflanzen, ist gewöhnlich reich an Na, doch nehmen auch diese Pflanzen relativ mehr Kalium auf, als Wasser oder Boden im Verhältnis zum Na enthalten. Das Na beträgt selbst bei natriumreichem Boden nur einen Bruchteil vom K der Asche. C. Bischof (*J. prakt. Chem.* 47, 193 u. 208; *J. B.* 1849, 662). Seewasser enthält auf 100 NaCl etwa 5.3 KCl, 14 Fucusarten enthielten nach Forchhammer (*J. prakt. Chem.* 36, 385) auf 100 Na_2O 14.3 K_2O, in den meisten übrigen Aschen, auch der Salzwasserpflanzen ist relativ mehr Kalium enthalten, als in diesem angeführten Falle. Wird *Salsola Sodae*, deren Asche, wenn die Pflanze am Meeresstrande wächst, reich an Natriumsalzen ist, tief im Binnenlande gebaut, so liefert sie im ersten Jahre eine Asche mit vorherrschendem Natriumgehalt, in den folgenden Jahren eine solche mit zunehmenden Kaliumgehalt und endlich eine fast natriumfreie. Duhamel u. Cadet (*Mémoir. de l'Acad.* 1736, 215; *Wagner's Regesten der Sodafabrik.* Leipzig 1866, 3). Umgekehrt werden am Meeresufer wachsende Kulturpflanzen endlich so natriumreich, daß sie mehr Natrium- als Kaliumsalze enthalten. Corenwinder (*J. d'agric. prat.* 31, 2, 199). Hafer, in einer wss. Lsg. wachsend, welche die Salze der Haferasche in den durch die Zusammensetzung der Asche gegebenen Verhältnissen enthält (Normallösung), wird natriumreicher, wenn man das Kalium(nitrat) der Lösung teilweis durch das gleiche Gewicht an Natrium(nitrat) ersetzt, derart, daß 100 T. Asche enthalten bei

	Normallösung.	Normallösung ohne Natrium.	1/4	1/2	3/4	7/8
			Ersatz des K durch Na.			
K_2O	50.28	53.22	48.55	43.88	30.69	24.40
Na_2O	3 79	0.28	9.13	14.35	22.04	26.72

E. Wolff (*Aschenanalysen*, Berlin 1871, 32). Bei Abwesenheit von K ist das Na für die Vegetation nutzlos. Lucanus (*Landwirtsch. Versuchsst.* 7, 363). Nobbe, Schröder u. Erdmann (*das.* 13, 321).

In allen Teilen des Tierkörpers, besonders reichlich in den tierischen Flüssigkeiten, deren Asche zu 1/3 bis 3/4 aus NaCl besteht. Vgl. S. 2.

C. *Darstellung des Metalls.* — I. Durch Elektrolyse. — a) Aus NaOH. — Die Zersetzung erfolgt schwieriger als beim KOH (S. 2). H. Davy. — Nach Castner erhitzt man das zu elektrolysierende NaOH auf höchstens 20° über seinen Schmp., unter Anwendung eines unten offenen eisernen Behälters, in welchem sich das Natrium ansammelt. *D. R.-P.* 58121. — Ueber Apparatur: Hornung u. Kasemeyer (*D. R.-P.* 46334), vgl. S. 2, sowie S. 275.

b) Aus NaCl. — Matthiessen (*Ann.* 93, (1855) 277) gewann durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol. $CaCl_2$ metallisches Natrium in dem S. 238 beschriebenen Apparat. Derselbe wurde von Jablochkoff (*Dingl.* 251, (1884) 442) durch Trennung des Anoden- und Kathodenraumes verbessert, ist jedoch wegen Materialschwierigkeiten nicht verwertbar. Vgl. S. 238 auch das Verfahren von Troost. — Man elektrolysiert geschmolzenes NaCl in einem Tiegel aus nicht leitendem Material, dessen Boden mit einer als Anode dienenden Silber- oder Kupferschicht versehen ist, während eine Kohle- oder Metallkathode in das geschmolzene Salz taucht. Höpfner (*D. R.-P.* 30414). Ferner auch Richardson u. Grey (*Engl. Pat.* v. 5. Febr. 1884). — Die Kathoden berühren zweckmäßig nur die Oberfläche. Rathenau u. Suter (*D. R.-P.* 96672 (1898)). — Elektrolysiert man im Vakuum, so wird die Wiedervereinigung des Chlors mit dem Natrium verhindert, und gleichzeitig die Abscheidung beschleunigt. Sprenger (*D. R.-P.* 39554). — Bildung von Subchlorid bei der Elektrolyse des feuerflüssigen NaCl vermeidet man, wenn man je 3 Mol. NaCl ein Mol. eines Erdalkalichlorids zusetzt; ein solches Gemisch schmilzt schon unter Dunkelrotglut. Grabau (*D. R.-P.* 56230). Stoerck (*D. R.-P.* 68335), setzt der Schmelze von NaCl, um dieselbe leichtflüssiger zu machen, 20 - 25% NaFl zu. Verbesserung der Apparatur u. a. Borchers (*Z. angew. Chem.* 1893, 356, 486); Danckwardt (*Americ. Pat.* 607506).

c) Aus $NaNO_3$. — 1. Man elektrolysiert $NaNO_3$ in Aluminiumgefäßen, welche als Kathode dienen, und verarbeitet die entweichenden Gase durch Einleiten in W. auf HNO_3. Darling u. Forrest (*D. R.-P.* 83097). — 2. Man elektrolysiert unter Benutzung eines Diaphragmas geschmolzenes NaOH an der Kathode und geschmolzenes $NaNO_3$ an der Anode. Das Verfahren ist für

die Technik besonders rentabel, weil das entweichende NO_2 auf HNO_3 verarbeitet werden kann. DARLING (*Journ. Franklin Inst.* **153**, 65).

d) Ein Verfahren, welches dem CASTNER'schen (s. I, a) nachgebildet ist und auf der Elektrolyse einer Mischung von NaOH und Na_2CO_3 bei 550° beruht (*U. S.-P.* 663719) soll schlechte Resultate ergeben. LE BLANC u. CARRIER jun. (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 819).

Apparate für die elektrolytische Darstellung von Natrium auch: BULL (*Engl. Pat.* 10735 v. 7. Juni 1892; BLACKMAN (*D. R.-P.* 69087).

II. Durch Reduktion auf chemischem Wege. — a) aus Na_2O_2. — Man erhitzt Na_2O_2 im Gemisch mit Kohle oder Calciumkarbid; sehr heftige Reaktion. Vorlesungsversuch. BAMBERGER (*Ber.* **31**, (1898) 451).

b) Durch Reduktion von NaOH. – 1. Mit Eisen in der Weißglühhitze. — α) Wegen geringerer Flüchtigkeit des Na wenden GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **1**, 97) NaOH an, welchem etwas KOH beigemischt ist und entfernen das Kalium, indem sie die erhaltene Metalllegierung in dünnen Platten in nicht ganz verschlossenen Flaschen unter Steinöl aufbewahren, wobei sich das K zuerst oxydiert. H. ST.-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, 5) bereitet ein Gemenge von 1000 T. NaOH, 100 KOH, 200 CaO und soviel gepulverten und gesiebten Eisendrehspänen, daß die zum Rotglühen erhitzte M. noch hinreichend steif ist, streicht sie auf Eisenblech aus, mischt nach dem Erhärten noch mit viel Eisenspänen, bringt in eine Quecksilberflasche, überschichtet noch mit 5 bis 6 ccm Eisenspänen und erhitzt das Ganze möglichst stark, wodurch bei einer dem Schmelzpunkte des Eisens naheliegenden Temp. eine Legierung von Na und K erhalten wird, in anderen Fällen jedoch die Flasche bei der Reduktionstemperatur der Alkalimetalle verbrennt. —

β) Man stellt durch Verkoakung von Teer mit fein verteiltem Eisen oder Glühen von Ferrocyankalium „Eisenkarbid" dar und erhitzt dies mit NaOH in gußeisernen Tiegeln mit Ableitungsrohr, in einem Mischungsverhältnis, welches folgender Gleichung entspricht: $3NaOH + FeC_2 = 3Na + Fe + CO + CO_2 + 3H$. CASTNER (*Chem. N.* **54**, 218; *D. R.-P.* 40415).

γ) Als eine Art Nebenprodukt der Bessemerstahlbereitung gewinnt THOMPSON (*Ber.* **13**, (1880) 1372) das Na, indem er zu stark kohlehaltigem Roheisen NaOH zugibt, im Konverter erhitzt und das Na abdestilliert, während der Rückstand auf Stahl verarbeitet wird.

2. Mit Karbid oder Kohle. — α) Man trägt Karbid in geschmolzenes NaOH ein, wobei CO, H und Natriumdampf entstehen. WOLFRAM (*D. R.-P.* 101374).

β) Nach dem Verfahren von NETTO (*D. R.-P.* 45105), wie bei Kalium (S. 6).

γ) Nach dem Verfahren von THOWLESS (*D. R.-P.* 45378) wie bei Kalium (S. 6).

c) Aus Na_2CO_3. — 1. Durch Reduktion von Na_2CO_3 mit Kohle, entweder in Quecksilberflaschen oder in schmiedeeisernen Röhren. Die Reduktion des Na erfolgt schon bei niederer Temp. als die des K, so daß ein Beschlag der Quecksilberflasche unnötig ist, sie gelingt überhaupt leichter und wurde fabrikmäßig ausgeführt. Man wendet eine innige Mischung von 30 k entwässertem Na_2CO_3, aus Kristallen bereitet, 13 k magerer Steinkohle, 5 k Kreide an, welche Mischung vorher bis zu breiartigem Fluß erhitzt wird und bei der Reduktion durch starke Gasentwicklung das Na fortführt, der Einwirkung des CO entzieht und dadurch die Ausbeute vergrößert. Die Einrichtung und Anordnung der Apparate ist bei Arbeiten im kleineren Maßstabe nahezu dieselbe wie bei Darst. des Kaliums (S. 4), bei fabrikmäßigem Betriebe dienen zur Aufnahme des Natrium liefernden Gemenges ein oder mehrere schmiedeeiserne Röhren von 1.2 m Länge, 0.14 m lichter Weite, 0.010 bis 0.012 m Wandstärke, beiderseitig mit Deckel verschlossen und mit einem Flintenlauf zur Ableitung der Gase versehen. Sie sind zum Schutz gegen das Feuer lutiert und in Thonröhren geschoben. Eine schwarze, der Krokonsubstanz entsprechende M. tritt nicht auf, ein Rektifizieren des Na ist nicht nötig. S. die Beschreibung dieser älteren Apparate mit Zeichnungen von ST.-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 415; *J. B* **1856**, 337), dessen frühere Angaben (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, 5; *J. B.* **1854**, 331). SCHÄDLER's Darstellungsweise (*Ann.* **20**, 2).

2. Man führt kontinuierlich eine Mischung von Na_2CO_3 und Kohl[illegible] in eiserne Gefäße ein, welche mit einem Ueberzug von Kalk, [illegible] Dolomit oder Graphit versehen sind, und leitet stark erhitztes [illegible] hindurch, ohne von außen zu heizen. Die austretenden Gase werden

sation des Na verbrannt und zur Vorwärmung des Wassergases benutzt. GILCHRIST THOMAS (*Engl. Pat.* v. 15. Apr. 1884; *Ber.* **1885**, 18, 351). — Bei der Darstellung durch Destillation eignen sich besonders mit reiner Magnesia ausgekleidete Oefen. PFLEGER (*D. R.-P.* 81438). Nach WARREN (*Chem. N.* **64**, 239), empfiehlt es sich, eine solche Menge von K-salzen bei der Destillation zuzusetzen, daß eine Legierung mit 6 % K entsteht, da sich dieselbe durch Leichtflüchtigkeit auszeichnet.

3. Nach dem Verfahren von THOMPSON u. WHITE (vgl. S. 6) wie Kalium durch Reduktion von NaOH oder Na_2CO_3 mit Teer oder organischen Substanzen. *D. R.-P.* 43235.

4. Bildet sich, wenn Na_2CO_3 mit Aluminiumpulver im Wasserstoffstrom erhitzt wird in sehr ruhiger Reaktion, wobei amorpher Kohlenstoff abgeschieden wird. FRANCK (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 439).

5. Bei der Reduktion von Natriumkarbonat mit Magnesiummetall tritt so heftige Verpuffung ein, daß sich diese Methode zur Darstellung metallischen Natriums nicht eignet. WINKLER (*Ber.* **23**, 44).

d) Aus Natriumchlorid, -fluorid und -silicofluorid. — 1. Na entsteht bei Reduktion von NaCl mit H bei Rotglut. SPRING (*Ber.* **18**, 345). — 2. Man erhitzt in einer Retorte erbsengroße Stücke von Aluminium mit NaFl. CHEM. FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 140737). — 3. NaCl wird geschmolzen von Mg reduziert, jedoch nur schwierig und unvollständig. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 224). — 4. Calciumkarbid setzt sich mit NaFl, Na_2SiFl_6 oder mit Kryolith bei verhältnismäßig niedriger Temp. um; steigert man dann die Temp., so zersetzt sich das Karbid und das Natrium destilliert ab. CHEMISCHE FABR. GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R. P.* 138368).

Das Natrium wird wie das Kalium unter Steinöl, besser unter Paraffinöl (*Dingl.* **183**, 252; *J. B.* **1867**, 896) aufbewahrt. Oder man überzieht es durch Eintauchen in entwässertes, bei 55° geschmolzenes Paraffin mit einer Paraffinhülle. WAGNER (*Dingl.* **183**, 413; *J. B* **1867**, 895). — Zur Aufbewahrung von blankem Natriummetall eignet sich besonders Vaselinöl. VAUBEL (*Z. angew. Chem.* (1892) 200). — BÖTTGER (*C.-B.* (1878) **559**) bewahrt das erst mit Aether, dann mit einigen Tropfen A. abgeriebene Metall in Petroleumäther auf, welcher mit Naphtalin gesättigt ist. Die unter Steinöl allmählich entstehende Kruste entfernt man durch Abreiben mit einem Lappen in einer aus 1 T. Amylalkohol und 3 T. Petroleum bestehenden Flüssigkeit, sodann legt man das Na kurze Zeit in 5 % Amylalkohol enthaltendes Petroleum und bewahrt es in Petroleum auf, welches 1/2—1 % Amylalkohol enthält. Die sich bildende schützende Hülle von Natriumamylat kann leicht abgerieben werden. ROSENFELD (*Ber.* **24**, (1891) 1658).

D. *Physikalische Eigenschaften.* — Silberweißes, stark glänzendes Metall. Erscheint in dünner Schicht im durchfallenden Lichte braungelb. DUDLEY (*Americ. Chem. J.* **14**, (1892) 185). — Nach SCHÄDLER in Würfeln kristallisiert. Durch Schmelzen unter Leuchtgas, teilweises Erstarrenlassen und Abgießen des flüssig gebliebenen Anteils werden große, wahrscheinlich tetragonale, spitze Oktaeder mit gestreiften Flächen und schön rosenfarbenem Schimmer erhalten. LANG (*Chem. Soc. Qu. J.* **13**, 122; *J. B.* **1860**, 115). Frisch durchschnittenes Na, in Terpentinöl gebracht, zeigt auf der Schnittfläche kristallinische Zeichnung. BÖTTGER. — Durch Schütteln mit heißem Xylol bis zum Erstarren der Tröpfchen kann man metallisches Na in Staub von beliebiger Korngröße verwandeln. BRÜHL (*Ber.* **35**, 3510; desgl. durch Schütteln mit geschmolzenem Paraffin. LEVY u. ANDREOCCI (*Ber.* **21**, 1463); sowie durch Verreiben mit festen Körpern. ROSENFELD (*Ber.* **23**, 3147). — Ueber Natriumpressen s. u. a. BECKMANN (*Ber.* **28**, 322).

Enthält häufig H eingeschlossen; kann davon nur durch langes Erhitzen im Vakuum befreit werden. SALET (*Ber.* **9**, 354). (Vgl. S. 283 u. unter Wasserstoff.) Sorgfältig destilliertes Na soll im Vakuum der Sprengelpumpe erhitzt, das 20-fache seines Volums Wasserstoff abgeben. LOCKYER (*Chem. N.* **40**, 101; *Compt. rend.* **89**, 514).

Bei —20° ziemlich hart, bei 0° sehr dehnbar, bei gewöhnlicher Temp. von Wachsweiche, bei 50° weich, bei 90° völlig flüssig. H. DAVY. Weicher als K, Li und Pb. Der Strich auf Papier ist bläulich grau und hält sich etwas länger als der des Kaliums. BUNSEN u. MATTHIESSEN (*Ann.* **94**, 107; *J. B.* **1855**, 324).

Spez. Gew. 0.9348 H. DAVY, 0.972 bei 15° GAY-LUSSAC u. THÉNARD, 0.972 bei 0° QUINCKE, 0.985 gegen W. von 3°9 H. SCHRÖDER (*Pogg.* **106**, 226; *J. B.* **1859**, 11), 0.9735 bei 13°5, 0.9743 bei 10° BAUMHAUER (*Ber.* **6**, 655). 0.976780 bei 0°, DE LUCCHI (*Ann. Phys. Beibl.* **4**, (1880) 606). 0.9724 bei 0°, 0.9519 (fest), 0.9287 (flüssig), beim Schmp. VINCENTINI u. OMODEI (*Wiedem. Ann. Beibl.* **12**, 176). 0.7414 beim Siedepunkt. RAMSAY (*Ber.* **13**, 2145). 0.9724 bei 0°, 0.9287 beim Schmp. HAGEN (*Wiedem. Ann.* [2] **19**, 436). — Volum von 1 g bei 0° 1.0283 ccm, geschmolzen 1.0768 ccm. HAGEN. — Ausdehnungskoeffizient 0.0001865. DEWAR (*Chem. N.* **85**, (1902) 289). Volumänderung beim Schmelzen 2.5 %, Ausdehnungskoeffizient (fest) 0.000278, (flüssig) 0.0002160. VINCENTINI u. OMODEI (*Wiedem. Ann. Beibl.* **12**, 176). Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 50°: linearer 0.000072, kubischer 0.000216; zwischen 0 und 95°; linearer: 0.000073, kubischer 0.000206; die Ausdehnung ist hier fast proportional der Temp., von 95 – 97° steigt die Ausdehnungskurve stark an, beim Schmp. findet eine Volumvergrößerung von fast 2.5 % statt. Das geschmolzene Metall dehnt sich dann vollkommen proportional der Temp. aus. Ausdehnungskoeffizient zwischen 97 und 169° 0.0002781. HAGEN.

Wärmeausdehnung des festen Natriums (DE LUCCHI):

Temp.	Ausdehnungskoeffizient		Temp.	Ausdehnungskoeffizient	
	mittlerer	wahrer		mittlerer	wahrer
0°		0.00014178	60°	0.00018500	0.00025160
10°	0.00014725	15296	70°	19685	28485
20°	15322	16570	80°	210825	36390
30°	15972	17910	90°	236700	—
40°	16674	19586	91.7°	239901	—
50°	17525	22025			

Aus der Tropfenhöhe berechnet sich die Kapillarkonstante des geschmolzenen Metalls zu 27.23 mg. HAGEN (*Wiedem. Ann.* **19**, 436; *Ber.* **16**, 1668); 25.73. QUINCKE.

Schmelzpunkt 90° QUINCKE (*Pogg.* **135**, 642; *J. B.* **1868**, 20), 95°6 BUNSEN (*Ann.* **125**, 367; *J. B.* **1863**, 178), 97.6° HAGEN (*Wiedem. Ann.* **19**, (1883) 436; 92°, HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 440). 97.6°. VINCENTINI u. OMODEI. Erstarrt bei 97°6 kristallinisch. REGNAULT (*J. B.* **1856**, 43). Verdampft nach H. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, sowie nach DEVILLE schwieriger als Kalium, nach MITSCHERLICH (*Pogg.* **29**, 230) etwas leichter. — Siedepunkt 861—954°. CARNELLY u. WILLIAMS (*J. Chem. Soc.* **37**, 126. 742°. PERMAN (*J. Chem. Soc.* 55, 326). — Farbe des Dampfes in dünnen Schichten farblos, in dicken eigentümlich purpurfarben, ROSCOE u. SCHUSTER (*Proc. Roy. Soc.* **22**, (1874) 362). In glühendem Zustande gelb, DUDLEY (*Amer. Chem. J.* **14**, (1892) 185). Der Dampf fluoresziert blau. WIEDEMANN u. SCHMIDT (*Wiedem. Ann.* **57**, (1896) 447). Destilliert leicht im Vakuum. SCHULLER (*Ung. naturw. Ber.* **1**, 64), im Vakuum des Kathodenlichts bei 140°. KRAFFT u. BERGFELD (*Ber.* **38**, (1905) 254).

Sehr guter Leiter der Wärme. H. DAVY. Leitfähigkeit für Wärme 0.365 (Ag = 1) CALVERT u. JOHNSON (*Compt. rend.* **47**, (1858) 1069). Spezifische Wärme (—28 bis —6°) 0.293. REGNAULT; (17 bis — 79.5°) 0.283. SCHÜTZ (*Wiedem. Ann.* [2] **46**, 177); des flüssigen Metalls 0.21. Latente Schmelzwärme 730 kal. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) [illegible]

Leitet die Elektrizität weniger gut als Silber, Kupfer und [illegible] als die übrigen Metalle. MATTHIESSEN (*Pogg.* **103**, 428; *J. B.* [illegible]

Die Leitfähigkeit des Ag = 100 gesetzt fand MATTHIESSEN die des Na bei 21.7° = 37.43, LAMY bei 20° = 25. Die Leitf. nimmt ab ungefähr proportional der Temp. Die Leitfähigkeitskurve zeigt beim Schmelzpunkt eine sprungweise Aenderung des Widerstandes im Verhältnis 1 : 1.337.

Temperatur.	Spez. Widerst. verglich. mit Hg.	Temperatur.	Spez. Widerst. verglich. mit Hg.
0	0.050868	97.3	0.065505
15	0.053388	97.7 = Schmelzp.	
27	0.055627	98.5	0.088002
69.1	0.061304	111	0.093045
95.7	0.064969	125	0.095037

BERNINI (*Physikal. Z.* 5, 241).

Die elektromotorischen Kräfte der Kombination Natrium-Kohle waren je nach Art der untersuchten Flüssigkeit gleich 3.0—4.5 Volts. CORMINAS (*Wiedem. Ann. Beibl.* **10**, 187). Elektromotorische Kraft eines Thermoelements Natrium-Kupfer, verglichen mit einem solchen Blei-Kupfer, ist (Pb,K) = 10^4 (21.88870 t + 0.176415 t^2). NACCARI u. BELLATI (*Gazz. chim. ital.* **1876**, 419). Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften: NACCARI u. BELLATI (*B. d. Instit. Veneto*, [5] 2, (1876) 599). Nach dem Caesium, Rubidium und Kalium das am stärksten elektropositive Metall. BUNSEN.

In Dampfform einatomig. DEWAR u. SCOTT (*Proc. Roy. Soc.* **29**, 490) fanden 26.4, 25.8 und 24.9. SCOTT (*Wiedem. Ann. Beibl.* **12**, 411) fand 25.5. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* 55, (1889) 521) fand 15.1—21.6, vgl. auch V. MEYER (*Ber.* **13**, (1880) 391). Ermittlung wegen Angreifens der Gefäße schwierig. Auch in Quecksilberlsg. einatomig, und zwar schon bei gewöhnlicher Temp. MEYER (*Z. physik. Chem.* 7, 221). — Das Atomvolumen des Natriums ist gleich dem des Li und des H. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* **3**, 11). Atomvolumen 31. RAMSAY (*Ber.* **13**, 2145). — Durchmesser des Moleküls: $^1/_2 Na_2$ = 165.10 ^{9} cm. JÄGER (*Monatsh.* 8, 498).

E. *Atomgewicht und Wertigkeit.* — Das Natrium ist *einwertig.* Nach WANKLYN (*J. Chem. Soc.* [2] 7, 199; *J. prakt. Chem.* **107**, 260; *J. B.* **1869**, 13; *Chem. N.* **24**, 88; *C.-B.* **1871**, 593) ist es auch drei- und siebenwertig. Vgl. hierzu KÖHLER (*Ber.* **3**, (1870) 235); NEWLANDS (*Chem. N.* **21**, (1870) 128); DAVIS (*Chem. N.* **21**, (1870) 80). — Atomgewicht 23.0435. STAS (*Atomgew. u. Proport.* 323) fand in 10 Versuchen, daß 100 T. Ag 54.206 bis 54.209, im Mittel 54.2078 T. NaCl fällen, woraus sich für O = 16, Ag = 107.93, Cl = 35.457 das Atomgewicht des Na zu 23.042 bis 23.045 berechnet.

Chronologische Uebersicht der Atomgewichtsbestimmungen:

Bez. auf O = 16:	*Beobachtet von*:	*Methode*:
23.105	BERZELIUS (*Pogg.* 8, (1826) 189)	Durch Fällen von NaCl mit Ag.
23.043	PENNY (*Phil. Mag.* [3] **14**, (1839) 219)	
23	PELOUZE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1047)	
22.998	DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, (1859) 182; *J. B.* (1859) 4)	
23.0435	STAS (*vgl. oben*)	
23.008	RICHARDS u. WELLS (*J. Americ. Chem. Soc.* **27**, (1905) 459)	
23.051	CLARKE (*Americ. Chem. J.* **3**, (1880) 263)	berechnet.
23.049 ± 0.005	VAN DER PLAATS (*Ann. Chim. Phys.* [6] 7, (1886) 499)	
23.05	INTERNAT. AT.-GEW. KOMM. (*Ber.* 1906, *Tafel*)	

F. *Chemische Eigenschaften.* — Frische Schnittflächen, sowie der Strich des Natriums auf einer weichen Oberfläche leuchten bei gewöhnlicher Temp. einige Minuten mit grünlichem Lichte, welches, wenn es verschwunden ist, bei 60 bis 70° wieder erscheint.

LINNEMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, 128; *J. B.* **1858**, 116); auch bei der langsamen Oxydation, H. BAUMHAUER (*J. prakt. Chem.* **102**, 123 u. 361; *J. B.* **1867**, 126), und bei der Zersetzung mit W. leuchtet das Natrium im Dunkeln. —

Ueber Reaktionen des Na mit Elementen vgl. bei den Verbindungen mit den betr. Elementen. Desgl. über Reaktionen mit den Halogenwasserstoffsäuren, NH_3, C_2H_2, etc. — 1. Das Natrium oxydiert sich an völlig trockener Luft nicht bei gewöhnlicher Temp., v. BONSDORFF (*Pogg.* **41**, 296); es kann sogar in absolut trockenem Sauerstoff destilliert werden, HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 441); es läßt sich ohne Gefahr an der Luft mit trockenen Fingern oder Instrumenten bearbeiten. H. DEVILLE. Zur Entzündung an der Luft bedarf es einer viel stärkeren Hitze als das Kalium, verbrennt aber dann wie dieses mit hellem Lichte und Funkensprühen, H. DAVY, zu Oxyden des Natriums. Es entzündet sich nicht beim Schmelzen an der Luft, sondern erst in der Nähe des Siedepunktes oder doch bei Temperaturen, wo sich merkliche Mengen Natriumdampf bilden. H. DEVILLE. — Ueber die Oxydation durch H_2O vgl. unten. — Das Natrium zersetzt gleich dem Kalium, gewöhnlich aber erst bei etwas höherer Temp. und unter schwächerer Feuererscheinung CO (dieses beim Dunkelrotglühen, nicht bei Hellrotglut, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE). CO_2, B_2O_3, wasserfreie Phosphorsäure, Untersalpetersäure, nicht aber As_2O_3, As_2O_5, CrO_3, MoO_3 und WO_3; ferner die Oxyde der folgenden Metalle, des Cr, Mn, Co, Sb, Bi, Sn, Zn, Pb, Fe, Ni, Cu, Hg, Ag, Pt, nur beim Cr_2O_3 und MnO war die Metallreduktion undeutlich. Endlich reduziert das Natrium auch die Karbonate, Sulfate, Nitrate usw., wobei der Säure, und wenn die Base ein schweres Metalloxyd ist, auch dieser der Sauerstoff entzogen wird. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Durch Glühen mit Na im Stahltiegel oder im Glasröhrchen, bis die Reduktion unter Feuererscheinung erfolgt, können Silikate, Chromeisenstein, Zinnstein, unlösliche titans., molybdäns. und wolframs. Salze zerlegt werden, worauf beim Behandeln mit W. Natriumsalze der drei letzten Säuren, auch Natriumsilikat und bei nicht zu viel Natrium Natriumchromat in Lsg. gehen, auf dem Filter Metalle, Oxyde oder die niedrigen Oxydationsstufen des Titans, Molybdäns oder Wolframs hinterbleiben. Aus Spateisenstein wird Kohle und metallisches Eisen, aus Chromeisenstein bei überschüssigem Natrium Chrom abgeschieden. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **8**, 380; *J. B.* **1869**, 834). Bildet beim Erhitzen mit höheren Oxyden des Stickstoffs Nitrit und Nitrat, aber kein Oxyd. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 441). HNO_3 von höherem spez. Gew. als 1.056 bewirkt sofort Entzündung. AUSTEN (*Americ. Chem. J.* **11**, (1889) 172); MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) 384). — Reaktion mit konz. H_2SO_4: SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 398; H_2SO_4 vom spez. Gew. 1.84 greift weniger lebhaft an als W. BURCH u. DODGSON (*Proc. Chem. Soc.* **10**, (1894) 84). Reagiert mit Sulfurylchlorid nur schwach. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, 1736). Thionylfluorid wird von fast zum Schmelzen erhitztem Na vollständig absorbiert. MOISSAN u. LEBEAU (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1436). ClO_2 gibt bei Schmelztemp. unter Reduktion NaCl. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; Chlorschwefel ist selbst bei Siedetemp. wirkungslos. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **64**, (1867) 386). — Flüssiges CO_2 überzieht das Metall im Laufe einiger Stunden mit einer Schicht von Bikarbonat; bei Rotglut bildet sich Kohle, Natriumoxyd und -karbonat. CO liefert unter gleichen Umständen Na_2CO_3 und Kohle, (vgl. oben), CS_2 greift bereits in der Kälte an. SCHÖNN. PCl_3 detoniert mit überschüssigem Na bei der Schmelztemp. des Na, unter Bildung von Phosphid. — Natrium löst sich in W. bei Luftabschluß rasch zu NaOH unter lebhafter Entwicklung von Wärme und [illegible]
feuchter Luft oxydiert es sich allmählich zu NaOH, we[illegible]
als Rinde umgibt. Bei Luftzutritt auf W. gew[illegible]
mehr abnehmende Kugel unter Zischen und [illegible]

her, bis es sich als NaOH gelöst hat. Die Kugel bedeckt sich bei Beginn des Vorganges mit NaOH, wird dann, indem der Ueberzug schwindet, glänzend und glühend, aber ist jetzt und bleibt so lange undurchsichtig, bis die H-Entwicklung aufgehört hat. Das erzeugte NaOH fährt als glühender, farbloser und durchsichtiger Tropfen einige Sekunden umher, läuft dann gelb an, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, benetzt sich und explodiert. Die durchsichtige glühende Kugel zeigt herausgenommen die Zusammensetzung des wasserfreien NaOH und erstarrt beim Erkalten kristallinisch milchweiß oder gelb. W. Knop (*Pharm. Centr.* **1854**, 822). Dabei erfolgt keine Entzündung, außer bei W. von über 40°, auf dem das Na mit lebhafterer Flamme als K verbrennt. Balcells (*J. Chim. méd.* **3**, 21). Auf h. W. zeigen sich Funken von losgerissenem, an der Luft entzündetem Na. H. Davy. Die Entzündung erfolgt nicht auf feuchtem Metall, schwierig auf feuchtem Glas, leicht auf feuchtem Papier oder Holz, noch leichter auf feuchter Kohle oder auf dicker Gummilösung. H. Davy. Ducatel (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) **25**, 90). Serullas (*Ann. Chim. Phys.* **40**, 329). — Schlägt man auf die geschmolzen auf dem W. schwimmende Natriumkugel, so erfolgt heftige Explosion. Wagner. Couerbe (*J. Pharm.* **19**, 224). Auch wenn man Na in einem mit W. gefüllten Zylinder aufsteigen läßt, Griffin (*Phil. Mag.* [4] **12**, 78; *J. B.* **1856**, 320); R. Böttger (*J. prakt. Chem.* **85**, 397; *J. B.* **1861**, 172), oder auf eine dünne Wasserschicht wirft, Malaguti (*Cimento* **4**, 400; *J. B.* **1856**, 321), können Explosionen eintreten, namentlich bei porösem, Steinöl enthaltendem Natrium. — Na, welches man in einen feuchten, im Sauerstoffgase befindlichen Eisenlöffel fallen läßt, entzündet sich in der Regel nur dann, wenn der Löffel vorher erwärmt wurde und brennt mit glänzend gelber Flamme. Al. Müller (*J. prakt. Chem.* **67**, 172; *J. B.* **1856**, 320). — Auf einer konz. Lsg. von phosphoriger Säure, Phosphorsäure, schwefliger Säure, auf konz. H_2SO_4 oder verd. H_2SO_4 aus 1 T. konz. H_2SO_4 mit höchstens 6 T. W. bereitet, auf HFl, Untersalpetersäure, Salpetersäure und Arsensäure entzündet sich Na bei gewöhnlicher Temp., nicht aber auf konz. HCl, Oxalsäure oder Essigsäure. Gay-Lussac u. Thénard. H_3PO_4 ergibt unter Reduktion einen ähnlichen Körper. BFl_3 und B_2O_3 liefern unreines Bor. $SiFl_4$ liefert Silicium. Gay-Lussac u. Thénard. Metallsalze und Metalloxyde werden in den meisten Fällen von Na zu Metall reduziert, von sehr fein verteiltem Na schon ohne äußere Wärmezufuhr. Rosenfeld (*Ber.* **23**, 3147). Verdrängt Kalium, Zinn, Blei und Zink aus deren Amalgamen. Guthrie (*Phil. Mag.* [5] **16**, 321). Reagiert mit Alkohol nicht unter —48°, mit H_2SO_4 nicht unter —50°. Pictet (*Compt. rend.* **115**, 814).

G. *Natriumsalze.* — Die Salze des Natriums ähneln den Salzen des Kaliums, Rubidiums und Caesiums nicht so sehr, wie sich die Salze der drei letzteren untereinander ähneln. Andererseits sind die Beziehungen zwischen Natrium- und Lithiumsalzen enger, als diejenigen zwischen Li einerseits und K, Rb und Cs andererseits. — Gegenüber den entsprechenden Kaliumsalzen zeigen die Natriumsalze eine Differenz des Molekularvolums von 10.4. Nicol (*Chem. N.* **54**, 53, 191). — Ueber Molekulardispersion von Natriumsalzen. Borgesius (*Ann. Phys.* [2] **54**, 221). — Refraktionsäquivalent für λ_∞ in Salzen sauerstoffhaltiger Säuren 4.03. Kanonnikow (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, [1] 119). — Bei der Ionisierung der Na-Salze in Lsg. werden für 9 At. Na 56.3 Kal. entwickelt. Ostwald (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 501).

Die Natriumsalze sind farblos falls nicht die Säure gefärbt ist, feuerbeständig, falls nicht die Säure leicht zersetzbar, und in schwacher Glühhitze nicht flüchtig. Sie verflüchtigen sich im Schmelzraum der

BUNSEN schen Gasflamme etwas langsamer als die entsprechenden Kaliumsalze (S. 8). Am haardicken Platindraht verdampfen 1 cg schwere Perlen von

	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaJ	NaBr	NaCl	
in	632	1267	35.7	48.8	84.25	Sekunden;

also verflüchtigen sich in der Zeiteinheit

0.133	0.066	2.360	1.727	1.00	T. dieser

Natriumsalze. BUNSEN (*Ann.* **138**, 263; *J. B.* **1866**, 770). Die Flüchtigkeit des Borax und die von Na_2HPO_4 verhält sich für Perlen von gleichem Volum zu der des Na_2CO_3, wie 1.02 u. 0.12 zu 1.0. BUNSEN (*Ann.* **111**, 256; *J. B.* **1859**, 644). Bei der Verflüchtigung färben die Natriumsalze die Flamme intensiv gelb, auch wenn sie in kleinster Menge und neben viel Kaliumsalz vorhanden sind; diese Färbung hört auf sichtbar zu sein, wenn man die Flamme durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma oder durch blaues Kobaltglas betrachtet. R. CARTMELL (*Phil. Mag.* [4] **16**, 338; *J. B.* **1858**, 601). Sie erscheint im letzteren Falle bei Gegenwart von viel Natrium reinblau; durch rotes und besonders durch grünes Glas erscheint die Flamme orangegelb gefärbt. MERZ (*J. prakt. Chem.* **80**, 496; *J. B.* **1860**, 608). $K_2Cr_2O_7$, vom Lichte der Natriumflamme getroffen erscheint farblos durchsichtig und diamantglänzend, rotes Quecksilberjodid weiß, mit einem Stich ins Fahlgelbe, BUNSEN (*Ann.* **111**, 256; *J. B.* **1859**, 644); eine zwischen zwei Glasplatten befindliche Schicht Zinnober erscheint mehr oder weniger entfärbt. A. VOGEL (*Dingl.* **164**, 452; *J. B.* **1862**, 588). Rote Lackmustinktur erscheint bei Natriumlicht farblos, blaue schwarz und undurchsichtig. L. D'HENRY (*Compt. rend.* **76**, 222; *Ann.* **169**, 272). Die Natriumsalze färben die Flamme des damit erhitzten Weingeistes gelb. —

Das Spektrum der Natriumsalze zeigt eine glänzende, mit der Fraunhofer'schen Linie D zusammenfallende gelbe Linie, welche sich bei Anwendung stark brechender Prismen in zwei nahe nebeneinander liegende Linien zerlegen läßt, KIRCHHOFF u. BUNSEN, bei noch weiter gehender Auflösung des Spektrums in 9 Einzellinien zerfällt. S. COOKE (*Chem. N.* **8**, 8; *J. B.* **1863**, 110), RUTHERFURD (*Americ. J. sci. (Sill).* [2] **35**, 407; *J. B.* **1863**, 112). An der Luft verbrennendes Natrium zeigt beim Beginn der Verbrennung die helle Linie auf dunklem Grunde, bei lebhafter Verbrennung erscheint ein kontinuierliches Spektrum mit dunkler D-Linie, durch Absorption des Natriumlichtes von der eigenen Flamme gebildet. S. über diese Umkehrung der Natriumlinie KIRCHHOFF (*Pogg.* **109**, 275; **110**, 187; *J. B.* **1860**, 606); FIZEAU (*Compt. rend.* **54**, 493; *J. B.* **1862**, 29); MADAN (*Phil. Mag.* [4] **29**, 338; *J. B.* **1865**, 90); L. MEYER (*Zeitschr. Chem.* **1865**, 90); HANKEL (*C.-B.* **1872**, 691); WEINHOLD (*Pogg.* **142**, 321).

Linien des Natriumspektrums. KAISER (*Handb. d. Spektr.*, Bonn 1902).

Wellenlänge	Schwingungszahl	Int.
8194.76	12202.92	
8184.33	12218.47	
6161.15	16230.74	8
6154.62	16247.96	8
5896.16	16960.19	9
5890.19	16977.38	10
5688.26	17580.07	8
5682.90	17596.65	7
5675.92	17618.29	3
5670.40	17635.44	3
5153.72	19403.46	6
5149.19	19420.53	5
4983.53	20066.10	6
4979.30	20083.14	5
4752.19	21042.93	4
4748.36	21059.90	3
4669.4	21416.03	4
4665.2	21435.31	3

Wellenlänge	Schwingungszahl	Int.
4546.03	21997.21	3
4542.75	22013.10	2
4500.0	22222.22	2
4494.3	22250.41	2
4423.7	22605.51	
4420.2	22623.41	
4393.7	22759.86	
4390.7	22775.41	
4343.7	23021.85	
4325.7	23117.65	
3303.07	30274.87	0.03
3302.47	30280.37	0.03
2852.91	35051.93	0.05
2680.46	37307.03	0.1
2593.98	38550.80	0.1
2543.85	39310.49	0.1
2512.23	39805.27	0.2

Weitere Literatur über das Natriumspektrum: Wolf u. Diacon (*Compt. rend.* **55**, (1862) 334); de Grammont (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 778); Thalén (*Ann. Chim. Phys.* [4] 18, (1869) 232); Fabry u. Perot (*Compt. rend.* **130**, (1900) 653); Marshall u. Watts (*Chem. N.* 18, (1868) 248); Roscoe u. Schuster (*Proc. Roy. Soc.* **22**, (1874) 362); Dudley (*Americ. Chem. J.* **14**, (1892) 185); Lockyer (*Ber.* **12**, (1879) 1220); Snow (*Wiedem. Ann.* **47**, (1892) 208); Drude (*Wiedem. Ann.* **64**, (1898) 157). — Ultraviolettes Spektrum, Hartley (*J. Chem. Soc.* **41**, 84); Eder u. Valenta (*Ber. Wien. Akad.* **1894**; *C.-B.* **1894**, (II) 769). Ultrarotes Spektrum Becquerel (*Compt. rend.* **97**, 71). Das Fluoreszenzspektrum fällt in allen Banden und Linien mit dem Absorptionsspektrum zusammen. Die Strahlung der D-Linie verursacht keine merkliche Fluoreszenz. Wood u. Moore (*Philos. Mag.* [6] **6**, 362; *Physik. Ztsch.* **4**, 701). Wiedemann u. Schmidt (*Wiedem. Ann.* [2] **57**, 447).

Mit Hilfe des Spektroskops lassen sich noch $\frac{1}{3000000}$ mg Na erkennen. Kirchhoff u. Fizeau. (Schärfster Nachweis.)

Die Natriumsalze sind meist in W. ll. Aus ihrer Lsg. fällt H_2SiFl_6 einen gallertartigen Niederschlag, aus mikroskopischen sechsseitigen Kristallen bestehend, Harting (*J. prakt. Chem.* **22**, 50), und in einem Gemisch gleicher Volumina W. und A. völlig unl. H. Rose (*Pogg.* **80**, 403; *J. B.* **1850**, 596). Unter dem Mikroskop sind noch 0.00016 mg Na als Na_2SiFl_6 durch die Kristallform erkennbar. Boricky (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 95). — Aus ihrer neutralen oder alkalischen Lsg. fällt $K_2H_2Sb_2O_7$ einen weißen kristallinischen Nd., welcher sich aus verd. Lsg. erst nach Stunden in Form mikroskopischer Quadratoktaeder oder in vierseitigen zugespitzten Säulen absetzt. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, 410; *J. B.* 1847 u. **1848**, 960); Fresenius (*Qualit. Analyse* 13. Aufl. Braunschweig **1869**, 103). — Kaliumplatosulfit fällt aus neutralen oder alkalischen Natronsalzlösungen Natriumplatosulfit. — Piperinsaures Kalium fällt weißes kristallinisches piperinsaures Natrium. — Die Lsg. der Natriumsalze wird nicht gefällt durch Ueberchlorsäure, Aluminiumsulfat, nicht durch Weinsäure und Natriumhydrotartrat und bei hinreichender Verdünnung nicht durch Pikrinsäure. Auch H_2PtCl_6 erzeugt keinen Nd., verdunstet man aber das Gemisch vorsichtig, so erscheinen in W. und A. ll. morgenrote Nadeln von Na_2PtCl_6. S. Smith (*Americ. J. sci. (Sill).* [2] **16**, 53; *J. B.* **1853**, 661), besonders deutlich im polarisierten Lichte zu erkennen und von den tesseralen Kristallen des K_2PtCl_6 zu unterscheiden. Andrews (*Chem. Gaz.* **1852**, 378; *J. B.* **1852**, 726). — Ammoniumtellurat gibt einen dicken weißen Niederschlag. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **31**, 340). — Eine Lsg. von $SnCl_2$ in KOH gibt mit Natriumsalzen weiße Trübung. Hager (*C.-B.* 1884, 651). — Das Natriumsalz der m-Monobromazobenzolsulfosäure ist sehr schwer löslich. Janovsky (*Monatsh. f. Chem.* **8**, 49). Dasjenige der 1.8-Naphtylhydrazinsulfosäure ist außerordentlich schwer löslich. Erdmann (*Ann.* **247**, 306). — Von dem Natriumsalz des Hexabromdianilidobernsteinsäureäthyläthers, $[COOC_2H_5\text{-}CH(NHC_6H_2Br_3)\text{-}]_2$, lösen 10000 T. Wasser bei 20° nur 53 T. Gorodetzky u. Hell (*Ber.* **21**, 1795). — Dioxyweinsäure fällt noch 1 %ige Na-Salzlösungen. Fenton (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 48). — *Mikroskopischer Nachweis* durch die tetraedrischen Kristalle von Natriumuranylacetat. Streng (*C.-B.* **1884**, 495). Empfindlichkeitsgrenze: 0.0008 mg Na. — Durch Na_2SiFl_6 vgl. oben. — Durch das Verwittern der Natriumsulfatkristalle. Reinsch (*Ber.* **14**, 2325). — Eine salpetersaure Lsg. von $Bi(NO_3)_3$, mit einigen Tropfen H_2SO_4 und einer Spur Glycerin versetzt, gibt unter dem Mikroskop farblose, stäbchenförmige Kristalle: Empfindlichkeitsgrenze 0.00004 mg Na. Behrens. — Verhalten der Natriumsalze bei der Elektrolyse s. d. einzelnen Verbindungen.

Verbindungen des Natriums.

Natrium und Wasserstoff.

A. *Wasserstoffnatrium.* Na_4H_2. — Das Natrium absorbiert weder beim Schmelzen, noch bei 200° H, nimmt aber dieses Gas unter 0.76 m Druck langsam bei 300 und bis zu

421° auf. Bei letzterer Temp. hört die Absorption auf, falls man nicht den H unter höherem Druck zuleitet. 1 Vol. Na absorbiert 237 Vol. H (Rechn. nach TROOST u. HAUTEFEUILLE 238 M). — Die Verbindung ist silberweiß, metallglänzend, von 0.959 spez. Gew. unter Umständen, bei welchen Natrium das spez. Gew. 0.970 zeigt; sie ist bei gewöhnlicher Temp. weich, schmilzt leichter als Na und wird etwas vor dem Schmelzen zerreiblich spröde und kristallinisch. Die Dissoziation beginnt bei 330°, die Spannung des entwickelten H beträgt bei:

330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430°
28	40	57	75	100	150	284	447	598	752	910 mm,

ist also für gleiche Temperatur schwächer, als bei der Zersetzung des Kaliumwasserstoffs (S. 10), auch verändert sich Wasserstoffnatrium weniger rasch an der Luft. Die Verbindung absorbiert bei 400° und 0.76 m Druck 3 bis 4 Vol. freies H. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, 809; *Ann. Chim. Phys.* [5] 2, 273). Die bei der Synthese entwickelte Wärmemenge wächst zuerst mit steigender Temp. und nimmt dann wieder ab. MOUTIER (*Compt. rend.* **79**, 1242).

Diese Angaben wurden von MOISSAN nur teilweise bestätigt. Derselbe beschreibt als einzige *Verbindung* von Na und H:

B. *Natriumhydrid.* NaH. — Erhitzt man Natrium im Wasserstoffstrom auf 340°, so bildet sich eine Schicht von NaH, welche sich jedoch nicht verflüchtigt. Erhitzt man auf 430°, so bildet sich zwar NaH, doch verflüchtigt sich das Natrium und greift das Glasgefäß an. Erhitzt man in einem Eisenrohr auf 800°, so destilliert Na und es setzt sich Hydrid an, welches mit erheblichen Mengen Na verunreinigt ist. — 1. NaH ist in Natrium löslich, man kann es daher erhalten, wenn man Na bei 360° im Wasserstoffstrom behandelt und dann in flüssigem NH_3 auflöst, wobei sich das Hydrid abscheidet. Ist jedoch, so dargestellt, immer mit Oxyd verunreinigt — 2. Man erhitzt Na, welches vollständig glänzend sein muß, in einer CO_2-Atmosphäre im Eisenschiffchen, welches sich in einem Glasrohr befindet, auf 370°, und leitet arsenfreien und durch Kupfer von O befreiten, dann getrockneten H darüber. Der Apparat ist gegen das Eindringen von Luft sorgfältig zu schützen. Hält man den vorderen Teil des Rohres bei etwas höherer Temperatur, so setzt sich das Hydrid, besonders wenn ein geringer Ueberdruck in dem Apparate herrscht, unterhalb des Natriums an. Nach dem Erkalten und Herausziehen des Eisenschiffchens ist der Apparat sofort zu schließen; das Hydrid läßt sich wegen seiner Veränderlichkeit nicht umfüllen und muß daher für jede vorzunehmende Reaktion frisch dargestellt werden.

Durchsichtige Kristalle, bald glänzende Prismen, bald verfilzte Fäden. MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 71). Teils farblose Kristalle, teils weiße, haarartige, baumwollähnliche Masse. HOLT (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 187) Spez. Gew. 0.92. MOISSAN. Leitet die Elektrizität nicht. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 591). — Unl. in Terpentin, CCl_4, CS_2, Benzin; lösl. in Natriumamalgam und geschmolzenem Natrium. — Zieht an der Luft sofort Feuchtigkeit an, mit der es sich unter Entwicklung von H zersetzt, wobei zuweilen Entzündung eintritt, welche von sofortigem Zerfall in H und brennende Natriumtröpfchen begleitet ist. Zersetzt sich im Vakuum bei so niederer Temperatur in Na und H, daß das Glas nicht angegriffen wird. Bildet in Fl sofort unter Feuererscheinung NaFl und HFl, reagiert ähnlich mit trockenem gasf. Cl, wird jedoch von flüssigem Cl bei —35° nicht angegriffen. Mit Br reagiert es weder in der Kälte noch beim Siedepunkt des Br, wohl aber bei höherem Erhitzen; mit J tritt bei 100° Reaktion unter Feuererscheinung ein. Entzündet sich in O bei 230°, ist in flüssigem O vollkommen beständig; entzündet sich auch an der Luft bei gelindem Erhitzen. Reagiert mit Schwefeldampf sehr heftig unter Verflüchtigung von Natriumsulfid. Eine Mischung von $PbFl_2$ und NaH erglüht bei gelindem Erhitzen; geschmolzenes $KClO_3$ oder erhit[illegible]
reagieren explosionsartig, auf Chlor- oder Bromwasser gewo[illegible]
es sich. Salpetrige Dämpfe reagieren bei 15° unter Lich[illegible]

entwicklung. Mit konz. H_2SO_4 bildet sich S und H_2S, mit Salpetersäuremonohydrat tritt Entzündung ein, ebenso mit HCl. Bei gelindem Erhitzen in CO_2 wird C frei. Gasförmige HCl zersetzt bei 200—250° in NaCl und H. Auf W. geworfen zersetzt es sich zwar augenblicklich in H und NaOH, entzündet sich jedoch nicht. MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 71). Wird von Säuren lebhaft angegriffen, dagegen nicht von H_2S, A., Ae. und Hg. Bildet mit NH_3 Natriumamid, trockenes CO_2 gibt erst beim Erhitzen Kohlenstoff und Karbonat, feuchtes gibt Formiat und Kohle. HOLT. — Ueber die Reaktion mit SO_2 vgl. $Na_2S_2O_4$.

		MOISSAN.
Na	95.83	95.7
H	4.16	
NaH	99.99	99.9

Natrium und Sauerstoff.

Ueber Oxydation von Na an der Luft vgl. S. 279.

A. *Natriumsuboxyd.* a) Na_4O. — Wird wie Kaliumsuboxyd (vgl. S. 12 resp. 22) erhalten und bildet eine dunkelgraue, H. DAVY, weißgraue, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, nicht metallglänzende brüchige Masse. Brennbarer als Natrium. Zersetzt das Wasser. — Konnte von HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 442) nicht erhalten werden. —

b) Na_3O. — Erhitzt man Na wenig über seinen Schmp. in einem Strome von CO_2-freier, trockener Luft, so bedeckt es sich mit einer grauen, porösen, scheinbar homogenen Schicht, welche nicht übermäßig hygroskopisch ist, an der Luft unter Oxydation allmählich weiß wird, und mit W. heftig H entwickelt. Lösungswärme: 97.78 Kal. Bildungswärme: $Na_{2(fest)} + O\frac{2}{3}{}_{(gasf.)} = Na_2O\frac{2}{3} + 67.62$ Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **127**, (1898) 364, 514).

		DE FORCRAND.
Na	81.18	81.92
Mit H_2O entwick. H (aus 0.1512 g Sbst.)	19.62 ccm	22.05

B. *Natriumoxyd* oder *Natron.* Na_2O — Durch Einwirkung von Wasser oder von NaOH auf Natrium in der beim Kalium (S. 12) angegebenen Weise. H. DAVY. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, (1) 277; *Ber.* **16**, (1883) 1854) erhielt nach DAVY's Methode stets nur NaOH. — 1. Bildet sich aus Na_2O_2 und Na, jedoch nur bei sehr hoher Temp., wobei die Gefäße stark leiden; fügt man jedoch eine kleine Menge KOH zu der Schmelze, so geht die Umsetzung glatt von statten. BASLER CHEM. FABRIK (*D. R.-P.* 148748). — 2. Man erhitzt fein verteiltes Natrium in einem sehr langsamen Strom von mäßig getrocknetem O zum Schmelzen, aber unterhalb 180°, wobei dasselbe langsam verbrennt. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 442). — 3. Man tröpfelt geschmolzenes Na in stets zu heller Rotglut erhitzte kupferne Zylinder, durch welche ein Gemisch von 1 Vol. O und 4 Vol. Luft streicht, und erhitzt zum Schluß auf dem Gebläse. Bildung von Superoxyd soll so vermieden werden. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, (1) 277; *Ber.* **16**, (1883) 1854). — 4. Man erhitzt Natrium in einer begrenzten Menge Stickoxyd. HOLT u. SIMS. — 5. Man erhitzt metallisches Natrium mit $NaNO_3$ oder $NaNO_2$ nach: $3Na + NaNO_2 = 2Na_2O + N$ oder $5Na + NaNO_3 = 3Na_2O + N$. Anstatt des $NaNO_3$ kann auch $Ba(NO_3)_2$ oder $Ba(NO_2)_2$ verwendet werden. BAD. ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 1.41974 u. 144243). — 6. Beim Glühen von $NaNO_3$ mit MnO_2 hinterbleibt ein Gemenge von Na_2O mit MnO_2. WÖHLER (*Ann.* **119**, 375). — Beim Erhitzen von rotem HgO mit Na bildet sich ein Oxydgemisch der Zusammensetzung $NaHgO_2$. BEKETOFF (*Ber.* **12**, 856).

Graue M. von muscheligem Bruche, welche in starker Rotglühhitze schmilzt, sich nur schwierig verflüchtigt und die Elektrizität nicht leitet. H. DAVY. Grüne M., die beim Erkalten grünweiß wird. HOLT u. SIMS. Nach 3. dichte, halbgeschmolzene, rosafarbene M., in W. ohne Gasentw. unter Ausscheidung von Cu klar lösl. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, [1] 277; *Ber.* **16**, (1883) 1854). — Das durch Erhitzen von NaOH mit Na erhaltene Oxyd zeigt etwa 2.805 spez. Gew. KARSTEN. Kontraktion bei der Bildung 58 %; spez. Gew. 2.314. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1887**, [1] 57).

Bildungswärme $Na_{2\,fest} + O_{gasf.} = Na_2O_{fest} + 99.76$ Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* **3**, 230); 99.034 Kal. JOANNIS; 100.20 Kal. BEKETOFF (*Ber.* **12**, 856); 108.0 Kal. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 311); 101.57 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **127**, (1895) 515); 89.985 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **128**, (1898) 1449, 1519). Hydratations- und Lösungswärme $Na_2O + H_2O +$ aq. $= 55.00$ Kal. Hydratationswärme $Na_2O + H_2O = 35.44$ Kal. $NaOH + Na = Na_2O + H - 2.09$ Kal. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, [1] 277; *Ber.* **16**, (1883), 1854).

Verliert beim Erhitzen in einer H-Atmosphäre Na unter Aufnahme von H; reagiert in einer CO-Atmosphäre bei 290—310° nach $2Na_2O + CO = Na_2CO_3 + Na_2$, bei 320° beginnt die Bildung einer schwarzen Verb. von CO mit Na. — Gibt mit CO_2 bei 400° unter lebhafter Glüherscheinung Na_2CO_3. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, [1] 277; *Ber.* **16**, (1883) 1854). Wird bei dunkler Rotglut von Jod vollständig zersetzt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**, (1878) 628; GAY-LUSSAC u. THÉNARD). Liefert mit NH_3 unter geeigneten Bedingungen NaOH. TITHERLEY (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 504).

			H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THÉNARD.
2Na	46.1	74.23	74.6	74.7
O	16	25.77	25.4	25.3
Na_2O	62.1	100.00	100.0	100.0

C. *Natriumhydroxyd*, *Natronhydrat.* NaOH. — 1. *Aus Natrium und Wasser.* Ueber Einwirkung von W. auf metallisches Na vgl. S. 279, 280. — a) Man bringt in eine 18 l fassende Silberschale, welche in kaltem fließendem W. steht, einen Tropfen Wasser, legt darauf ein Stück Na von etwa 40 mm Querschnitt, läßt beides aufeinander einwirken und trägt unter fortwährendem Bewegen der Schale Na und Tropfen W. ein, bis einige Pfunde Na verbraucht sind. Der dickflüssige Rückstand wird zum Rotglühen erhitzt und geschmolzen in Formen gegossen (*Engineer* **1867**, 225; *Techn. J. B.* **1867**, 6; **1868**, 3). — b) Beim Ueberleiten von Wasserdampf über Na bildet sich ohne Explosion chemisch reines NaOH, während H entweicht, welcher seinerseits verwertet werden kann. ROSENFELD (*J. prakt. Chem.* [2] **48**, 599).

2. *Durch Elektrolyse von NaCl*, entweder in Lsg., oder in geschmolzenem Zustande, indem zuerst Natriummetall oder eine Legierung derselben gewonnen wird, welche dann mit W. NaOH liefert. — Man elektrolysiert eine 50° warme gesättigte Lsg. von NaCl unter Anwendung von Gipsdiaphragmen mit Gaskokselektroden. Das als Nebenprodukt gewonnene Chlor dient zur Chlorkalkbereitung. SPENCE u. WATT (*Patent, Ber.* **16**, 979). — Appar. z. Elektrolyse von Kochsalzlösungen: RHODIN (*Engl. Pat.* 21509 (1896)); ANDREOLI (*D. R.-P.* 69720); ROUBERTIE, LAPEYRE u. GRENIR (*D. R.-P.* 67754); CUTTEN (*D. R.-P.* 69461); FAURE (*D. R.-P.* 77727); HARGREAVES u. BIRD (*Engl. Pat.* 18871, 4920; *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 250, 528; **14**, 1011); BEIN (*Z. Elektrochem.* **2**, 275). Vgl. auch die Arbeiten von WINTELER bei KOH. CAUSTIC SODA AND CHLORINE SINDICATE LIM. (*D. R.-P.* 62912); MARX (*D. R.-P.* 57670); LE SUEUR (*V. St. A. P.* 583330; *Engl. Pat.* (1891) 5983); dazu: PARSON (*J. Americ. Chem. Soc.* **20**, (1898) 868); CUÉNOD u. [illegible] 144392). Zur elektrolytischen Gewinnung technisch reiner Natronl[illegible]

eignen sich am besten Kathoden aus Eisen. HÖPFNER (*Dingl.* **256**, 26). — Durch Elektrolyse von NaCl mittels Quecksilberelektroden wird zuerst Amalgam gewonnen, welches sodann durch W. zerlegt wird. HERMITE u. DUBOSC (*D. R.-P.* 67851); KELLNER (*D. R.-P.* 70007, 73224); CASTNER (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 769); GREENWOOD (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 1042; *Engl. Pat.* 5999). Polarisation vermeidet man, wenn man die Salzlösung derart elektrolysiert, daß man einen kontinuierlichen Strom von Quecksilber an der amalgamierten Kathode vorbeifließen läßt, wodurch man das Metall als Amalgam gewinnt. ATKINS u. APPLEGARTH (*D. R.-P.* 64409). Apparate zur Elektrolyse mittels Quecksilberkathode: SINDING LARSEN (*D. R.-P.* 78906); KELLNER (*D. R.-P.* 80212): CASSEL (*Berg- und Hüttenm. Ztg.* **54**, 133); RICHARDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 280); KELLNER (*D. R.-P.* 79258; *D. R.-P.* 80300; *D. R.-P.* 85360; *D. R.-P.* 86567); HARGREAVES (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 1011); CASTNER (*D. R.-P.* 88230); BRUNEL (*D. R.-P.* 96020); ABLT (*D. R.-P.* 95791); CHEM. FABRIK ELEKTRON (*D. R.-P.* 99958); SOLVAY (*D. R.-P.* 100560; *D. R.-P.* 104900); RHODIN (*D. R.-P.* 102774); BAILEY (*Chem. Ztg.* **23**, 21); GREENWOOD (*D. R.-P.* 142713). — Statt Quecksilberkathoden verwendet man vorteilhaft solche von geschmolzenem Sn oder Pb und zerlegt die entstehende Legierung sodann mit Wasser. VAUTIN (*D. R.-P.* 78001; *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 448). Apparate hierzu: HULIN (*D. R.-P.* 79435); VAUTIN (*D. R.-P.* 81710); HETHERINGTON, HURTER u MUSPRATT (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 230); HULIN (*D. R.-P.* 80398; *Z. angew. Chem.* **1898**, 159). Durch Oxydation der Bleinatriumlegierung entsteht Natriumplumbat, welches mit W. NaOH und PbO_2 liefert, oder bei längerer Berührung mit Na dieses in Oxyd verwandelt, während Pb regeneriert wird. HULIN (*Z. Elektrochem.* **2**, 431).

Ausführliches Referat über die zur Elektrolyse von NaCl behufs Darstellung von NaOH und Cl in der Industrie angewandten Methoden: HÄUSSERMANN (*Z angew. Chem.* **1893**, 392).

3. *Natriumoxyd*, mit wenig W. zusammengebracht, verwandelt sich unter heftiger Wärmeentwicklung in NaOH.

4. *Durch Kaustifizieren von Soda.* — Man fügt zu der kochenden Lsg. von 3 T. kristallisiertem Na_2CO_3 in mindestens 15 T. W. allmählich den durch Löschen von 1 T. Kalk mit 3 T. W. erhaltenen Brei, kocht einige Zeit und verfährt im übrigen wie bei KOH. War unreine Soda angewandt, so verdampft man die Natronlauge, bis sich Kristalle von wasserhaltigem NaOH ausscheiden, kühlt ab, sammelt und entwässert die Kristalle. H. DEACON (*Prakt. Mechan. Journ.* **1863**, 321; *Polyt. Centr.* **1863**, 832; *Techn. J. B.* **1863**, 230). — Das entstandene $CaCO_3$ enthält eine 4,75 bis 4,95 Proz. seines Gewichts an Natrium entsprechende Menge NaOH, welches nicht durch W. ausgezogen werden kann. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, 483). Die Umwandlung geschieht nur in verdünnten Lsgg. vollständig. In einer 2%igen Lsg. werden mehr als 99%, in einer 20%igen nur ca. 91% in Hydroxyd verwandelt. LUNGE u. SCHMID (*Ber.* **18**, 3286). Es ist vorteilhaft, zuerst eine unzureichende Menge Kalk anzuwenden, dann das entstandene $CaCO_3$ zu entfernen und eine neue Portion Kalk zuzugeben. NEUENDORF (*D. R.-P.* 81923). Im Vakuum lassen sich Laugen von selbst über 18° B. vollständig kaustifizieren. HERBERTS (*D. R.-P.* 43492). Vorteilhaft benutzt man Strontiumhydroxyd, welches besonders über 100° gute Resultate liefert. BACON (*D. R.-P.* 99344).

5. *Aus der roten Mutterlauge (Rotlauge), welche bei* LEBLANC's *Sodabereitung nach dem Auskrücken des Sodamehls zurückbleibt.* Oder indem man aus Glaubersalz, Kalkstein und etwas mehr Kohle, als für Darstellung der Soda üblich, eine Sodaschmelze bereitet, diese mit W. von 50° auslaugt und unter beständiger Entfernung des sich ausscheidenden Na_2CO_3 eindampft. Auch hier bleibt eine durch Gehalt an Schwefeleisennatrium ziegelrot gefärbte Mutterlauge, welche neben NaOH noch Na_2CO_3 und Na_2SO_4, NaCl, Cyanverbindungen und Schwefelverbindungen enthält. 1. Man setzt die Lauge zur Oxydation des Schwefelnatriums einem Luftstrom aus, beseitigt das niedergefallene Schwefeleisen, oxydiert das entstandene $Na_2S_2O_3$ durch Chlorkalk, engt bis zu 1,45 spez. Gew. ein, entfernt die meist aus Na_2CO_3 bestehenden Ausscheidungen und dampft die Mutterlauge ab. GOSSAGE. — 2. Man versetzt die stark erhitzte Lauge mit 3 bis 4 Proz. des in ihr enthaltenen NaOH an $NaNO_3$, dampft ein, wobei durch Einwirkung des $NaNO_3$ auf Schwefelnatrium und NaCN je nach der Temp. NH_3 oder N entweichen, gießt, nachdem Entfärbung eingetreten ist, vom niedergefallenen Eisenoxyd ab und verdampft weiter bis zu 1,9 spez. Gew., wobei die Flüssigkeit beim Erkalten kristallisch gesteht. — Wird das so gewonnene, noch wasserhaltige NaOH in gußeisernen Kesseln geschmolzen, von dem sich bildenden Schaum sorgfältig befreit und hierauf noch mehrere Stunden in rotglühendem Fluß erhalten, so scheidet sich Aluminiumsilikat mit NaCl, Na_2SO_4 und Kalk in blumenkohlartigen festen Massen aus, von denen das NaOH als klare Flüssigkeit abgegossen werden kann. Es ist frei von Al_2O_3 und Fe_2O_3,

enthält aber kleine Mengen Na_2CO_3. Nach R. WAGNER (*Regesten der Sodafabrikation* Leipzig **1866**, 61). — 3. Am zweckmäßigsten verdampft man die Rotlaugen ohne Zusatz von Salpeter, wobei sich die Cyanverbindungen unter Aufschäumen, Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Graphit zersetzen, hierauf die M. dickflüssig wird und bei stärkerem Feuer in Fluß gerät. In diese rotglühende M. bläst man mit Hilfe eines rechtwinklig umgebogenen und mit 4 kleinen Oeffnungen versehenen eisernen Rohres einen Luftstrom, welcher die Schmelze zum starken Aufwallen bringt und die Schwefelverbindungen rasch und vollständig oxydiert. W. HELBIG (*Dingl.* **206**, 375; *C-B.* **1873**, 40).

Siehe über 1 und 2: ORDWAY (*Sill. Am. J.* [2] **26**, 364; *Dingl.* **151**, 426; *Techn. J. B.* **1859**, 156), welcher die Oxydation der Schwefelverbindungen durch Zusatz von Eisenoxyd und Erhitzen bewirkt; E. KOPP (*Répert. chim. appl.* **2**, 114; *Techn J. B.* **1860**, 184); RALSTON (*Repert. of patent-invent.* **1861**, 496; *Techn. J. B.* **1861**, 168); FR. KUHLMANN (*Répert. chim. appl.* **4**, 205; *Dingl.* **166**, 199; *Techn. J. B.* **1862**, 233); N. TATE (*Chem. N.* **1862**, 171 u. 184; *Techn. J. B.* **1862**, 229); PAULI (*Chem. N.* **1862**, 28; *Techn. J. B.* **1862**, 233). Ueber die Abscheidung von Graphit s. R. WAGNER (*Techn. J. B.* **1869**, 230); J. STINGL (*Ber.* **6**, 391). — Geschmolzenes unreines NaOH, welches noch (6 %) überschüssiges W. enthält, trennt sich beim Erkalten größerer Mengen in Teile von verschiedener Reinheit, indem Chloride und Sulfate sich in dem zuletzt gestehenden Teil anhäufen. GLEENDINNING u. EDGAR (*Chem. N.* **27**, 199; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, 315). — Um käufliches NaOH nitrit- und nitratfrei zu machen, behandelt man eine 2—4 %ige Lösung 30—36 Stunden auf dem Wasserbade mit granuliertem Zink. ILOSVAY DE ILOSVA (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 357).

6. Man glüht Na_2CO_3 mit reinem, kieselsäurefreiem Eisenoxyd in eisernen Retorten und laugt den Glührückstand mit W. aus. LÖWIG (*D. R.-P.* 21593). Hierbei nimmt k. W. zuerst die Chloride und Sulfate fort, während der Rückstand dann durch h. W. in NaOH und Fe_2O_3 zerlegt wird. WISE (*C.-B.* **1887**, 1095). — Man erhitzt Na_2CO_3 mit Eisenoxyd, Roteisenstein oder Eisen ganz auf helle Rotglut, wobei sich Ferrat bildet, welches beim Lösen in NaOH und $Fe(OH)_3$ zerfällt. LÖWIG (*Ber.* **16**, 843); MOND u. HEWITT (*C-B.* **1888**, 701); ELLERSHAUSEN (*C.-B.* **1891**, [1] 1047; [2] 399); der letztere zersetzt das Ferrat durch eine Schwefelalkalilösung, wobei Alkalihydroxyd neben einer unlöslichen Verbindung von Ferrosulfid mit Schwefelalkali (Doppelsulfuret), entsteht. — BLUM stellt technische Natronlauge dar, indem er beim Thomasstahlprozeß, statt des Kalks calcinierte Soda verwendet, das gebildete Natriumphosphat aus der Schlacke auszieht und mit Kalk umsetzt. (*C.-B.* **1885**, 576, 927; *Chem. Ztg.* **1885**, 1407).

7. *Aus Kochsalz.* — a) Man erhitzt NaCl mit $FePO_3$ auf Rotglut und läßt Wasserdampf hinzutreten. Das sich bildende Na_3PO_4 wird mit Aetzkalk umgesetzt, aus dem $Ca_3(PO_4)_2$ und dem gebildeten Fe_2O_3 wieder $FePO_4$ dargestellt. ARROTT (*Ber.* 8, 130). — b) Man zersetzt NaCl mit einer konz. Lsg. von Oxalsäure, wobei HCl entweicht. Das Natriumoxalat wird mit Kalkmilch umgesetzt. MARCHAND (*Französ. Pat.* 213354). — c) NaCl wird mit PbO und der zur Hydratbildung nötigen Menge W. zusammengerieben und der Brei mit A. ausgezogen. Das Pb wird aus der Chloridlösung durch Einlegen von weichem Eisen zurückgewonnen. LAKE (*Ber.* **3**, 41); PATENT DER SOC. ANONYME LORRAINE INDUSTRIELLE (*Dingl.* **250**, 379). — d) Man erhitzt NaCl mit Bleiglätte. Das Verfahren gab in der Technik schlechte Resultate. MORRISON (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 160). — e) Man glüht NaCl in Kohlenoxyd bei Gegenwart eines sein Hydratwasser schwer abgebenden Metallhydroxydes, wie Kalk oder $Al(OH)_3$; es bildet sich Natriumhydroxyd (resp. -aluminat), und Phosgengas. HARDTMUTH u. BENZE (*D. R.-P.* 74976). Als Zuschlag läßt sich auch vorteilhaft metallisches Kupfer verwenden, oder man kann NaCl mit CuO und Kohle erhitzen, in welchem Falle nicht besonders Kohlenoxyd einzuleiten ist. Der Glührückstand, welcher eine Natriumlegierung enthält, wird ausgelaugt und das Kupfer zurückgewonnen. HARDTMUTH u. BENZE (*D. R.-P.* 75272). — f) Man leitet über ein geglühtes Gemisch von NaCl und $BaSO_4$ oder $SrSO_4$ überhitzten Wasserdampf. Es entweicht HCl und aus dem Rückstand wird NaOH ausgelaugt. BOLTON (*Dingl.* **260**, 235).

8. *Aus Salpeter.* — a) Man erhitzt $NaNO_3$ mit gebrannten alkalisc[illegible] Erden und Wasserdampf bei Rotglut. Als Nebenprodukt wi[illegible] wonnen. GARROWAY (*D. R.-P.* 79699). — b) Man erhitzt ein Ge[illegible]

$NaNO_3$ und 1 Aeq. Schlemmkreide, bis die M. breiig wird und die Gasentw. aufgehört hat und kocht das entstandene Gemisch von CaO und Na_2CO_3 mit W. aus. LIEBER (*Ber.* 8, 50).

9. *Aus Natriumsulfat.* — a) Man fällt Na_2SO_4 mit Barytwasser. — b) Durch Umsetzung von Na_2SO_4 mit Aetzkalk läßt sich nur eine Ausbeute von 35 % NaOH erzielen, die sich bei gleichzeitiger Zugabe von A. auf 55 % steigern läßt. BEVAN u. CROSS (*Chem. N.* 44, 196). — Man setzt Na_2SO_4 mit SrO um und führt das entstehende $SrSO_4$ durch Behandeln mit Na_2CO_3 und nachheriges Glühen wieder in Oxyd über. LEDERER (*Französ. Pat.* 228388).

10. *Aus Natriumsulfid.* Vgl. auch Darstellungsweise 5. — a) Man läßt Natriumsulfidlösung über gekörntes Natriumferrat laufen. Aus den Reaktionsprodukten des letzteren wird durch Rösten neben SO_2 Fe_2O_3 zurückgewonnen. THE SODA IMPROVEMENTS COMPANY LIM. (*D. R.-P.* 58399); vgl. Darst. 6. — b) Man reduziert ein Gemisch von Na_2SO_4 mit $SrSO_4$ oder $BaSO_4$ mit Kohle zu Sulfid, laugt mit W. aus, wobei $Sr(OH)_2$ resp. $Ba(OH)_2$ zurückbleibt und Na_2S in Lösung geht, verwandelt letzteres in Sulfat und setzt es mit dem $Sr(OH)_2$ um. EICHSTÄDT (*D. R.-P.* 63164). — c) BAZIN (*Compt. rend.* 82, 759) will aus Na_2SO_4 und Kohle dargestelltes Na_2S in wss. Lsg. mit Eisen- oder Kupferoxyd in NaOH überführen. — d) LALANDE (*Ber.* 21, 200; *D. R.-P.* 41991) behandelt Natriumsulfid mit ZnO und W. — Darst. aus Na_2S s. ferner WELDON (*Ber.* 10, 1976). — Zur Entschwefelung hängt man Zinkstreifen in die Lsg. SMITH (*Dingl.* 215, 475).

11. Man löst Zink oder andere Metalle durch Einblasen von Luft in NaOH, dem als Sauerstoffüberträger etwas $NaNO_3$ oder Na_2SO_4 zugesetzt ist und setzt die so erhaltene Lsg. mit Na_2SO_4 um, wodurch $ZnSO_4$ ausfällt und der ursprüngliche Gehalt der Natronlauge verdoppelt wird. ROMIGUIÈRES (*D. R.-P.* 48820).

Verunreinigungen des NaOH: Wenn nach 5. dargestellt diejenigen der Leblanc-Soda. Ueber Verunrein. mit Arsen und Vanadin: DONATH (*Dingl.* 240, 318); KRAUCH (*Reink. der Reagenzien*); ROBINSON (*Chem. N.* 70, (1894) 199).

Weiße undurchsichtige spröde M. von faserigem Gefüge und 2.00, DALTON, 2.13 spez. Gew., FILHOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 21, 415; *J. B.* 1847 u. 1848, 41). Schmilzt unter Rotglühhitze und verflüchtigt sich schwieriger als KOH. Bei der Schmelzhitze des Gußeisens zerfällt es nach H. DEVILLE in seine Bestandteile, wie KOH (S. 16). Bei der Elektrolyse wird angefeuchtetes Natronhydrat, DAVY (vgl. S. 274), und geschmolzenes, BRESTER, unter Auftreten von Natrium am —Pol zersetzt. Zersetzungsspannung von geschm. NaOH: SACHER (*Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 385). Bildungswärme: $Na_2 + O + aq + 155.200$ Kal. THOMSEN; $Na_2O,H_2O + aq. + 19.500$ Kal. BERTHELOT; $Na_2O + H_2O + aq. + 55.000$ Kal. BEKETOFF (*Ber.* 12, 856); $Na + OH + 67.800$ Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 86); $Na_2O + H_2O + 35.400$ Kal. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* [2] 41, 311). Verbindungswärme 77,6 Kal. TOMMASI (*Compt. rend.* 98, 812). Reaktionswärme auf Wasser (Verunr. ca. 1 % K) 42.590 Kal.

60 %iges NaOH greift Nickelgefäße merkbar an, schmelzendes NaOH nimmt Silber auf; Ag, Pt und Ni werden jedoch nur bei Anwesenheit von Luft angegriffen, das erstere am wenigsten. DITTMAR (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, 303). Pb wird in Gegenwart von Luft angegriffen. v. KNORRE (*Dingl.* 266, 220). Wirkt auf Fe bei 15—100° wenig ein; LUNGE (*Dingl.* 261, 131); ein Teil desselben geht mit smaragdgrüner Farbe in Lsg. VENATOR (*ibid.* 133). Stahl und Blei werden stark, Messing, Phosphorbronze, Nickel, die Legierungen von Cu, Sn, Zn, Pb und Ni wenig oder gar nicht angegriffen. VENATOR. — Gibt mit Fl Ozon und NaFl; wird von Br in trockenem Zustande kaum angegriffen; liefert mit S Sulfid und Thiosulfat, FORDOS u. GELIS (*Compt. rend.* 28, (1846) 211), schon beim Verreiben im

FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 839). Einw. von C vgl. Na und Kohlenstoff. Si liefert Natriumsilikat und H. VIGOUROUX (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 49). Bei Rotglut verdrängt Ca aus der Verb. das Na. MOISSAN. Bei gänzlicher Abwesenheit von W. wird kein CO_2 aufgenommen. KOLB (*Compt. rend.* **64**, (1867) 861). — Unl. in flüss. NH_3. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 824). Reagiert unterhalb —80° mit konz. H_2SO_4 nicht. PICTET (*Compt. rend.* **115**, 814). Wirkt wie KOH auf Pflanzenfarben und organische Stoffe, ätzt jedoch etwas weniger heftig. Entzieht wasserhaltigem $CaCl_2$ das Wasser. MÜLLER-ERZBACH (*Ber.* **11**, 409). Besitzt fast die gleiche Anziehung zu W., wie $CaCl_2$, geringere wie KOH. MÜLLER-ERZBACH (*Verh. nat. Ver. Bremen* (1881), 215). Lösungswärme NaOH aq. 9.780 Kal. BERTHELOT, 9.940 Kal. THOMSEN (*Ber.* **16**, 2613).

			H. DAVY.	GAY-LUSSAC u. THÉNARD.
Na_2O	62.1	77.53	77.8	76.11
N_2O	18	22.47	22.2	23.89
NaOH	80.1	100.00	100.0	100.00

Analysen von käuflichem NaOH, CHANDELON (*Monit. scient.* **1864**, 53; *Techn. J. B.* **1863**, 231); J. RENNER (*Dingl* **166**, 292; *Techn. J. B.* **1863**, 231); REICHHARDT (*Dingl.* **172**, 448; *Techn. J. B.* **1864**, 178); APJOHN (*Laborat.* **1**, 97; *J. B.* **1867**, 903). Käufliches NaOH in Stangen enthielt 89.75 NaOH, 10.25 W. KRAUT.

a) *Hydrate.* — 1. Die Addition von $^1/_3$ Mol. H_2O an NaOH verursacht eine Wärmeentwicklung von 1.2 Kal. — 2. Na_2O, $1H_2O$. — Die Addition des zweiten und dritten Drittels H_2O an Na_2O geht unter Entwicklung von 3.9 Kal. vor sich. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **133**, 223). — 3. Na_2O, $2^1/_3H_2O$. — Schmilzt bei +6°.

α) $3NaOH,4H_2O$. — 1 Pfund NaOH in Stücken (am besten etwas chloridhaltig), wird derart in ein Glasgefäß gefüllt, daß es durch $7^1/_2$ Unzen W. gerade bedeckt ist, in Zwischenräumen von $^1/_4$ Stunde gut durchgerührt, dann mit $1^1/_2$ Unzen destilliertem W. versetzt und $1^1/_2$ Stunden abkühlen gelassen, bis die Temp. 40° beträgt. Farblose, sehr zerfließliche Kristalle, Schmp. 60°. CRIPPS (*Pharmac. J.* [3] **14**, 833 (1884)).

			CRIPPS.
3NaOH	120	62.5	62.91
$4H_2O$	72	37.5	38.01
$3NaOH,4H_2O$	192	100.0	100.92

β) $2NaOH,3H_2O$. — Spez. Gew. 1.829 bei 4°. GERLACH (*C.-B.* **1886**, 786).

γ) $2NaOH,7H_2O$. — Schießt nur bei starker Kälte aus einer wss. Lsg. von NaOH in vierseitigen leicht schmelzbaren Tafeln an. — Laugen von 1.215 spez. Gew. kristallisieren erst bei —20°, solche von 1.375 bilden bei Abschluß von CO_2 leicht Kristalle. LINDROTH (*Upsala Laekarefoer. Forh.* **6**, 506; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, 448). — Die bei — 8° aus Natronlauge von 1.365 spez. Gew. oder stärkerer erhaltenen großen Kristalle sind farblos, glasartig durchsichtig und auch bei Gehalt der Lauge an NaCl und Na_2SO_4 sehr rein. O. HERMES. (*Pogg.* **119**, 170; *J. B.* **1863**, 178; *Ber.* **3**, 122; *J. B.* **1870**, 302). — Kurze Säulen oder dicke Tafeln des monoklinen Systems, umschlossen von den Flächen eines Prismas ∞P(g), dessen stumpfer Winkel von 98° nach vorn liegt und dessen scharfe Kanten durch ∞P∞(b) abgestumpft werden. Fig. 16. 0P (c) vorherrschend, bildet mit g/g einen Winkel von 104°, untergeordnet 2P∞ (d), welches mit der hinteren Prismenkante einen Winkel von 137° bildet. An den von der Basis und den Prismenflächen gebildeten Kanten noch zwei Hemipyramiden —P (o) und P (n). — c : g = 79°. Deutlich spaltbar nach g. G. ROSE (*Pogg.* **119** [illegible] fangen bei 6° zu schmelzen an (bei 1[illegible] fern dabei eine Natronlauge von 1.405 spez. Gew. [illegible] ichem Stehen im Vakuum

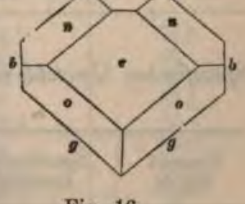


Fig. 16.

über konz. H_2SO_4 4 Mol. W., an feuchter Luft ziehen sie langsam W, und rascher CO_2 an. HERMES.

	Kristalle.		HERMES.
Na_2O	62.1	30.13	29.83
$8H_2O$	144	69.87	
$2NaOH,7H_2O$	206.1	100.00	

MAUMENÉ behauptet die Existenz des Hydrats $9Na_2O,23H_2O$. (*Bull. soc. chim.* [2] **46**, 261). Ueber die Existenz noch anderer Hydrate s. BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**, 1111); PICKERING (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 890).

b) *Wässrige Lösung, Natronlauge* oder *Aetznatronlauge.* — Na_2O, NaOH und dessen Hydrate zerfließen an feuchter Luft, bis sie sich in Na_2CO_3 verwandelt haben. Die beiden ersteren lösen sich unter Erhitzung, die Kristalle unter Wärmeabsorption in W. auf. — Unter einer Glasglocke neben W. nehmen 100 T. NaOH in 56 Tagen bei 16 bis 20° 552 T. W. auf. G. J. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 3. Deel, 3 Stuck, Rotterdam 1864, 271). 1 T. NaOH bedarf 0.47 T. W. zur Lsg. BINEAU (*Compt. rend.* **41**, 509). Natronlauge von 1.500 spez. Gew., 36.8 % NaOH enthaltend, siedet bei 130°. DALTON. Die Natronlauge ist farblos, ätzend und verhält sich im übrigen wie Kalilauge.

Spez. Gew. der wässrigen Natronlauge bei 15°.

Nach H. SCHIFF (*Ann.* **107**, 300), von GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, 279) berechnet.

Prozentgehalt der Lösung.	An Natriumoxyd Na_2O.	An Natriumhydroxyd NaOH.	Prozentgehalt der Lösung.	An Natriumoxyd Na_2O.	An Natriumhydroxyd NaOH.	Prozentgehalt der Lösung.	An Natriumoxyd Na_2O.	An Natriumhydroxyd NaOH.
1	1.015	1.012	21	1.300	1.236	41	1.570	1.447
2	1.020	1.023	22	1.315	1.247	42	1.583	1.456
3	1.043	1.035	23	1.329	1.258	43	1.597	1.468
4	1.058	1.046	24	1.341	1.269	44	1.610	1.478
5	1.074	1.059	25	1.355	1.279	45	1.623	1.488
6	1.089	1.070	26	1.369	1.290	46	1.637	1.499
7	1.104	1.081	27	1.381	1.300	47	1.650	1.508
8	1.119	1.092	28	1.395	1.310	48	1.663	1.519
9	1.132	1.103	29	1.410	1.321	49	1.678	1.529
10	1.145	1.115	30	1.422	1.332	50	1.690	1.540
11	1.160	1.126	31	1.438	1.343	51	1.705	1.550
12	1.175	1.137	32	1.450	1.351	52	1.719	1.560
13	1.190	1.148	33	1.462	1.363	53	1.730	1.570
14	1.203	1.159	34	1.475	1.374	54	1.745	1.580
15	1.219	1.170	35	1.488	1.384	55	1.760	1.591
16	1.233	1.181	36	1.500	1.395	56	1.770	1.601
17	1.245	1.192	37	1.515	1.405	57	1.785	1.611
18	1.258	1.202	38	1.530	1.415	58	1.800	1.622
19	1.270	1.213	39	1.543	1.426	59	1.815	1.633
20	1.285	1.225	40	1.558	1.437	60	1.830	1.643

Spezifisches Gewicht von Natronlauge bei 15°. PICKERING (*Phil. Mag.* **37**, 359).

Daselbst noch andere Tabellen.

Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht
0	0.999188	3	1.033109	6	1.066602
1	1.010611	4	1.044317	7	1.077733
2	1.021920	5	1.055463	8	1.088856

Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozent NaOH	Spezifisches Gewicht
9	1.099969	23	1.255134	37	1.404279
10	1.111069	24	1.266092	38	1.414363
11	1.122165	25	1.277063	39	1.424353
12	1.133250	26	1.287990	40	1.434299
13	1.144353	27	1.298877	41	1.444161
14	1.155450	28	1.309708	42	1.453929
15	1.166538	29	1.320496	43	1.463623
16	1.177619	30	1.331213	44	1.473249
17	1.188707	31	1.341879	45	1.482850
18	1.199783	32	1.352472	46	1.492406
19	1.210861	33	1.362991	47	1.501927
20	1.221933	34	1.373453	48	1.511412
21	1.233062	35	1.383815	49	1.520868
22	1.244119	36	1.394092	50	1.530282

Tabellen von RICHTER (*Stöchiometrie* **3**, 332); DALTON (*Elemente* **2**, 315); TÜNNERMANN (*N. Tr.* **18**, 2, 11; *dies. Handb.* 5. Aufl. **2**, 71). — Spez. Gew. der Normallös. bei 18°/4° 1.0418. LOOMIS (*Wied. Ann.* **60**, (1897) 547). — 1 g einer 6%igen NaOH-Lösung hat ein um 0.0045 ccm kleineres Volumen als die darin enthaltene Menge Wasser. MAC GREGOR (*Chem. N.* **64**, 77). Ein Minimum des Volumens wird erreicht bei einem Gehalt von 4.26% NaOH. MAC GREGOR (*Trans. Roy. Soc. Canada* III. **19**, (1890); *Trans. Nova Scot. Inst.* **7**, (1889) 368). Das Volumen der Lösung bei verschiedenen Temperaturen bis 150° beträgt, wenn m die Anzahl von Grammen NaOH in 100 ccm Wasser bedeuten:

m	
1.99	$v = 1.0543 + 0.000745(t-110) + 0.0000035(t-110)$.
3.98	$v = 1.0542 + 0.000758(t-110) + 0.0000011(t-110)$.

ZEPERNICK u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 669).

Wärme-Ausdehnungskoeffizienten der wäßrigen Lösung:

Temp.	20 g im l.	40 g im l.	80 g im l.
0—5	90	174	286
5—10	145	215	308
10—15	197	256	334
15—20	243	295	357
20—25	285	327	380
25—30	323	352	390

FORCH (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 120).

Kontraktionsenergie bei der Lösung gleich 58. HAGEMANN (Berlin, FRIEDLÄNDER u. SOHN, 1886).

Siedetemperatur der wässrigen Lösung:

Siedetemp.	Gew. T. NaOH in 100 T. H_2O	Gew. T. H_2O bei 100 T. NaOH	Siedetemp.	Gew. T. NaOH in 100 T. H_2O	Gew. T. H_2O bei 100 T. NaOH
100	0	∞	155	134.5	74.3
105	17	588.2	160	150.8	66
110	30	333.3	165	168.8	59.25
115	41	243.9	170	187	53.5
120	51	196.1	175	208.3	48
125	60.1	166.4	180	230	43.5
130	70.1	142.6	185	254.5	39.25
135	81.1	123.3	190	281.7	35.5
140	93.5	107	195	312.3	32
145	106.5	93.9	200	345	29
150	120.4	83.1	205	380.9	26,25

Siedetemp.	Gew. T. NaOH in 100 T. H_2O	Gew. T. H_2O bei 100 T. NaOH	Siedetemp.	Gew. T. NaOH in 100 T. H_2O	Gew. T. H_2O bei 100 T. NaOH
210	425.5	23.5	265	1534	6.52
215	475.5	21.05	270	1739.1	5.75
220	526.3	19	275	2000	5
225	583.3	17.2	280	2353	4.25
230	645.2	15.5	285	2857	3.5
235	714.3	14	290	3571.4	2.8
240	800	12.5	295	4651.1	2.15
245	888.8	11.25	300	6451.6	1.55
250	1000	10	305	10526.3	0.95
255	1142.8	8.75	310	22222.2	0.45
260	1333.3	7.5	314	∞	0

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 463).

Dampfdruck wässriger Lösungen bei 0° C.

Konzentration in Normalitäten.	Relative Dampfdruck-erniedrigung $\left(\frac{p_w - p_s}{p_w}\right)$	Dampfdruck in mm Hg (p_s).
1.355	0.0414	4.429
2.945	0.1030	4.144
5.125	0.2201	3.598
6.81	0.3234	3.118
8.795	0.4530	2.516
11.86	0.6482	1.624
14.90	0.7756	1.027

DIETERICI (*Wiedem. Ann.* **50**, 47). Maximaltension der gesättigten wss. Lsg. bei 20° 1 mm. LESCOEUR (*Compt. rend.* **103**, 1260). — Gefrierp.-Erniedr. für 1 g NaOH in 100 g W. 0.905°; Mol. Gefrierp.-Erniedr. 36.2. RAOULT (*Compt. rend.* **97**, (1883) 941). Der Gefrierpunkt der Natronlauge sinkt für je 1 g des Hydrats 2NaOH, $3H_2O$ auf 100 g W. um 0.509°; nicht proportional der Menge des gelösten wasserfreien Hydrats. RÜDORFF (*Pogg.* **116**, 55; *J. B.* **1862**, 20). Hier sind nach DE COPPET *Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, 551) Hydrate mit verschiedenem und größerem Wassergehalt in Lsg.

Spez. Wärme von NaOH-Lösungen.

Na_2O in 100 g Lsg.	Moleküle H_2O auf 1 Mol. NaOH = n	Molekular-gew. NaOH, n H_2O	Spez. Wärme	Molekular-wärme C	Mol.-Wärme des Wassers n H_2O = C_1	Unterschied $C—C_1$
38.34	2.27	80.9	0.816	66.0	40.9	+ 25.1
25.54	4.52	121.4	0.852	103.5	81.4	+ 22.1
19.82	6.47	156.5	0.869	136.0	116.5	+ 19.5
14.40	9.74	215.3	0.886	190.8	175.3	+ 15.5
7.21	21.67	430.1	0.924	397.4	390.1	+ 7.3

Hiernach berechnet sich die Formel:

$$C = 18n + 0.43 + \frac{159.85}{n} - \frac{235.77}{n^2}.$$

HAMMERL (*Compt. rend.* **90**, 694). Vgl. auch THOMSEN (*Pogg.* **142**, (1871) 337); TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 625). BLÜMCKE (*Wiedem. Ann.* [2] **25**, 417) gibt für die spezifische Wärme konzentrierterer Lösungen folgende Zahlen:

Prozentgeh. d. Lsg.:	53	61	73	90	100
Spez. Wärme:	0.81	0.85	0.96	0.82	0.78.

Molekul. Leitfäh. $\lambda 10^7$ = 178 (ber. 171). Ueberführungszahl des Anions n = 0.82. KUSCHEL (*Wiedem. Ann.* [2] **13**, 289). Leitfähigkeit 1.540 bez. auf KCl = 1. BERTHELOT (*Compt. rend.* **109**, 801). Leitfähigkeit der Normallsg.

K.10^7 bei 18° (bez. auf Hg von 4°) = 145. LOOMIS (*Wiedem. Ann.* [2] **60**, 547). Leitfähigkeit auch bei KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **26**, (1885) 161); OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 352). — In wäßriger Lösung beträgt das Entladungspotential bei Anwendung platinierter Elektroden für das O''-Ion 1.08 Volt, für das OH'-Ion 1.53 Volt. Bei Anwendung einer blanken Kathode und einer platinierten Anode für das O''-Ion 0.4 Volt, für das OH'-Ion 0.87—0.91 Volt. PLZÁK (*Z. anorg. Chem.* **32**, 385). Dissoziationswärme bei 35°—1.292 Kal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, 339). Diffusionskonstante in verdünnter Lsg. bei niederer Temperatur 1.04—1.05. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* **2**, 390). 1.57 bei 21°. STEFAN (*Monatsh. f. Chem.* **10**, 20). — Refraktionsindex einer 8.73 %igen Lsg. 1.3562. LE BLANC u. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 261). Ueber Molekularrefraktion: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831).

Die Lsg. absorbiert unter gleichen Umständen ebensoviel NH_3 wie diejenige von KOH (vgl. S. 21). RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 268). — Bei der Neutralisation mit HNO_3, HCl und H_2SO_4 erfolgt Kontraktion. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **221**, 125). — Intravenöse Injektion von NaOH bewirkt Fallen des Blutdrucks durch Absorption von CO_2 und Verminderung der Zahl und Weite der respiratorischen Bewegungen. HOUGARDY (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 123).

D. *Natrylhydroxyd* (so benannt von TAFEL, s. unten). NaO_2H. — Konstitution nach TAFEL vielleicht O:NaOH. — Man schüttelt pulverförmiges Na_2O_2 mit einem eiskalten Gemisch von A. und konz. HCl, HNO_3 oder H_2SO_4. Schütteln mit abs. A. allein genügt auch, in welchem Falle die Hälfte des Superoxyds in Lsg. geht nach: $Na_2O_2 + C_2H_5OH = NaO_2H + C_2H_5ONa$, während bei Gegenwart von Säure statt des Natriumalkoholats das entsprechende Salz der Säure gebildet wird. Zur Trennung von unveränderten Klumpen des Natriumsuperoxyds läßt man die M. durch ein grobmaschiges Koliertuch laufen, schüttelt die kolierte Aufschlämmung noch einige Zeit unter Kühlung und saugt in einem möglichst kalten Raum ab, worauf mit viel gekühltem A., darauf mit Ae. gewaschen wird. Die Substanz muß in der Kälte aufbewahrt werden.

Weißes, sandiges, leicht filtrierbares Pulver, löst sich in H_2O unter geringerer Wärmeentwicklung als Na_2O_2 zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche, mit H_2SO_4 angesäuert, Permanganat unter O-Entw. reduziert. Aus der mit HCl angesäuerten Lsg. entweicht beim Kochen Cl, sie scheidet schon in der Kälte aus Jodkaliumlösung J aus. — Unterscheidet sich von Na_2O_2 dadurch, daß es schon bei gelindem Erwärmen rapide Sauerstoff entwickelt. Bei raschem Erhitzen im offenen Rohr wird der O explosionsartig unter Feuererscheinung frei. Beim Berühren des trockenen Pulvers mit einem warmen Glasstabe setzt sich die Zersetzung unter vorübergehender Orangegelbfärbung rasch durch die ganze Masse fort. Verliert schon bei 0° allmählich Sauerstoff und färbt sich dabei in 1 bis 2 Tagen gelblich. Alkoholische HCl liefert allmählich NaCl. — Die Lsg. wird beim Versetzen mit A. allmählich unter O-Entw. zersetzt, worauf sich $Na_2O_2,8H_2O$ ausscheidet. Alkoholische Essigsäure liefert den Körper $C_2H_3O_2Na$, $C_2H_3O_2ONa,H_2O$ (s. d.). TAFEL (*Ber.* **17**, (1894) 816, 2297).

Der Körper zeigt gewisse Aehnlichkeit mit dem SCHÖNE'schen. $Na_2H_4O_6$. (S. 296.) Gut stimmende Analysenwerte wurden nicht erhalten, da der Körper sich an der Luft rasch unter O-Abgabe und CO_2 Anziehung verändert. Auch enthält das zur Darstellung angewandte Na_2O_2 bereits Na_2CO_3. Im besten Falle enthielt das Produkt 93.8 % NaO_2H, 0.3 % Na_2CO_3, 2.1 % NaOH, 3.9 % H_2O; Summe 100.1 %. TAFEL.

E. *Natriumperoxyd.* — a) *Wasserfreies.* Na_2O_2. — 1. Beim Verbrennen des Natriums in trockner Luft oder im Sauerstoffgase auf einem mit NaCl

säure. — Bei Wintertemperatur wochenlang gut haltbar, schmilzt über 30° in seinem Kristallwasser unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. De Forcrand (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1246). — $Na_2O_2 + 8H_2O_{flüss.} = 34.081$ Kal. — $Na_2O_2 + 8H_2O_{2\,fest} = 22.641$ Kal. — $Na_2O_{Lös.} + H_2O_{2\,Lös.} = Na_2O_{2\,Lös.} +$ 4.713 Kal. De Forcrand. Lösungswärme = 14.868 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* **129**, 1246); 14.410 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* **132**, (1901) 131). — Wird beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen allmählich feucht, fängt nach Verlauf von 6 Wochen an zu zerfließen, wird durch entweichendes Sauerstoffgas aufgebläht und geht schließlich in die bei gewöhnlicher Temp. nicht kristallisierende Verbindung $2NaOH,7H_2O$ über. Beim Aufbewahren in fast abs. A. haltbarer. Schöne. Die wss. Lsg. enthält wahrscheinlich je nach der Konzentration nebeneinander NaOH, $Na_2O_2 + H_2O$, $Na_2O_2 + 2H_2O_2$ und H_2O_2. Schöne (*Ann.* **194**, (1878) 258). Den thermischen Daten nach ist Na_2O_2 in der Lösung unverändert, De Forcrand.

		Schöne.		Fairley.
		Nach. 3.	Nach. 4.	
Na_2O	27.9	27.7	27.9	27.92
act.O	7.2	7.3	7.2	7.20
$8H_2O$	64.9	64.8	64.2	64.88
$Na_2O_2,8H_2O$	100.0	99.8	99.3	100.00

d) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man beläßt Na_2O_2 in einer feucht gehaltenen geschlossenen Kammer bei 15° so lange, bis es die gewünschte Menge W. aufgenommen hat. Weiße, schneeartige Masse. Jaubert (*D. R.-P.* 120136). — de Forcrand erhält auf diese Weise das Hydrat mit 8 Mol. H_2O.

F. $Na_2O_2,2H_2O_2,4H_2O$. — Man verdunstet eine Lsg. von 1 Aeq. NaOH mit ungefähr 3½—4 Aeq. H_2O_2 im Vakuum, womöglich im Dunkeln. Farblose, ursprünglich durchsichtige, jedoch sehr schnell opak werdende, sehr kleine Kristalle, sll. in W., wl. in starkem A., an trockener Luft verwitternd. Verliert über H_2SO_4 sämtliches Kristallwasser. Das zurückbleibende Verwitterungsprodukt ist schwach gelblich, (höheres Oxydationsprodukt?) und wird durch wenig W. unter Entwicklung von O zersetzt. Bis 50° ist die Verbindung mit Ausnahme der Verwitterung beständig, bei 62° beginnt Zersetzung. Die M. wird feucht und bläht sich auf. Bei 67° wird die Zersetzung energischer, die M. wird intensiv orangegelb, später wieder weiß, wobei sich Wärme entwickelt. Es entweicht hierbei der sämtliche aktive Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt die Zersetzung 70—80 Tage in Anspruch und ist am Anfang und Ende am lebhaftesten. Hier findet keine Gelbfärbung statt, die Zersetzungsprodukte sind nur NaOH, O und W. Ist die Verbindung vorher entwässert, so zeigt sie ganz dieselben Erscheinungen, nur nimmt sie auch bei gewöhnlicher Temp., besonders an den dem Lichte ausgesetzten Stellen, gelbe Färbung an. Schöne (*Ann.* **193**, (1878) 241).

		Schöne.		entwässert	Schöne.
Na_2O	28.44	28.74	Na_2O	42.47	43.34
3O(act.)	22.02	21.34	3O(act.)	32.87	30.00
$6H_2O$	49.54	49.73	$2H_2O$	24.66	—
$Na_2O_2,2H_2O_2,4H_2O$	100.00	99.81	$Na_2O_2,2H_2O_2$	100.00	

Wasserverlust über H_2SO_4 33.35%, berechn. für $4H_2O$ 33.03%. Verlor Sauerstoff: bis 50° 2.29, von 60—72° 19.67, bei 100° 3.12%. Schöne.

G. *Natriumtrioxyd.* Na_2O_3. — Man leitet durch die Suspension von Natriumoxyd-Ammoniak in Ammoniak (S. 300) weiter gasförmigen Sauerstoff. Hellrosa, löst sich in W. zu einer Lsg. von Na_2O_2 unter Entwicklung von Sauerstoff. Joannis (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1370).

		Joannis.	
2Na	48.94	48.74	49.59
3O	51.06	51.26	50.41
Na_2O_3	100.00	100.00	100.00

Natrium und Stickstoff.

A. *Natriumstickstoff.* NNa_3(?). — Bildet sich bei Glimmentladung in einer Stickstoffatmosphäre, wenn metallisches Natrium auf die Kathode gelangt, an der Glaswand in der Nähe der Anode. Rotbrauner Beschlag, wird von W. unter Stickstoffentwicklung gelöst, gibt beim Erhitzen N und metallisches Na. Zehnder (*Wiedem. Ann.* [2] **52**, (1894) 56). Nach Salet (*Ber.* **9**, (1876) 354) von schwarzer Farbe, gibt mit W. NH_3. — Vgl. auch bei $NaNH_2$. —

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Natrium.* N_3Na — 1. Durch Verdunsten einer mit NaOH neutralisierten Lsg. von NH_3. Dennis u. Benedict (*Z. anorg. Chem.* **17**, 19; *J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 225). — 2. Man leitet ein Gemenge von NH_3 und N_2O über geschmolzenes Natrium; viel vorteilhafter bereitet man zuerst Natriumamid und leitet über dieses bei 150—250° N_2O. Wislicenus (*Ber.* **25**, (1892) 2084). — 3. Man verseift Benzoylazoimid mit alkoholischem oder wss. NaOH. Curtius (*Ber.* **23**, (1890) 3023; **24**, (1891) 3341). — Hexagonale Blättchen, einachsig, mit starker positiver Doppelbrechung. Rosenbusch (*J. prakt. Chem.* **58**, 261; *Z. Krist.* **33**, (1900) 99). — Klare, farblose Kristalle. Nicht hygroskopisch, beim Hämmern nicht explosiv; schmilzt beim Erhitzen ohne sich zu zersetzen. Dennis u. Benedict. Schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern verpufft bei hoher Temp. Kann 1/4 Stunde lang unverändert bei 350° erhalten werden. Unlöslich in Ae., 100 T. abs. A. von 16° lösen 0.3153 T., 100 T. W. von 10° lösen 40.16 T.; von 15.2° 40.7 T.; von 17° 41.7 T. des Salzes unter Kälteerzeugung. Reaktion schwach alkalisch. Nur selten wohlausgebildete, hexagonale Blättchen, optisch positiv mit starker einachsiger Doppelbrechung. Auch eine flache hexagonale Pyramide wurde beobachtet. Curtius u. Rissom (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 278).

		Wislicenus.	Dennis u. Benedict.	Curtius u. Rissom.
Na	35.38	—	35.42	35.38
N	64.62	62.5	64.71	—
N_3Na	100.00		100.13	

C. *Natriumamid.* $NaNH_2$. — Wird Na in gasförm. NH_3 erhitzt, so färbt es sich anfangs blau, dann grün, absorbiert 142 bis 163 Vol. NH_3 und entwickelt dafür 100 Vol. H, d. h. ebensoviel, wie die gegebene Menge Na mit W. entwickeln würde. Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* **1**, 354). — Man bringt 2 g Na in ein mit Wasserstoff gefülltes Glasgefäß, leitet trockenes NH_3 hinzu und erhitzt bis zum Schmelzen des Natriums, wobei auf der blanken metallischen Oberfläche grünblaue Tropfen entstehen, die dann abfließen und sich neu bilden, bis nach 6 bis 7 Stunden bei nicht zu schwachem Erhitzen alles Na in $NaNH_2$ verwandelt ist. Dieses ist sorgfältig verschlossen zu bewahren. Beilstein u. Geuther (*Ann.* **108**, 88; *J. B.* **1858**, 118). — Man füllt 500 g Natrium in eine tubulierte eiserne Retorte, verdrängt die Luft mit völlig trockenem NH_3 und erhitzt dann auf 300—400°, während man einen lebhaften NH_3-Strom durch ein fast bis zur Oberfläche des Natriums reichendes Glasrohr zuführt. Die Reaktion verläuft in den ersten 3—4 Stunden sehr glatt, später langsamer, und ist beendet, wenn kein H mehr entweicht. Titherley (*J. Chem. Soc.* **65**, 504). — Rössler (*D. R.-P.* 117623 (1901) leitet NH_3 nicht über, sondern in geschmolzenes Na oder eine Legierung desselben, so daß auf 6 kg feuerflüssiges Na stündlich 1 kg NH_3 einwirkt. Eine Erhitzung während der Reaktion ist infolge der hohen Reaktionswärme unnötig. — 2. Aus Na_2O und NH_3. Titherley. — 3. Entsteht auch bei der Zersetzung von Ammoniaknatrium bei gew. Temp. Bildet so erhalten kleine, durchsichtige, weiße Kristalle von 1 mm Länge. Joannis (*Compt. rend.* **112**, (1891) 392). — 4. Durch Einwirkung von NH_3 auf NaH in der Kälte. Moissan. —

Strahlig kristallinische, schmelzbare Masse, während des Erkaltens braun, nach völligem Erkalten olivengrün oder zuweilen mehr oder weniger

überzogenen Platin- oder Silberblech. — Die Verbrennung des Na erfolgt unter ähnlichen Erscheinungen wie die des Kaliums (S. 22). HARCOURT (*Chem. Soc. Qu. J.* **15**, 276; *Répert. Chim. pure* **4**, 374; *J. B.* **1861**, 169). Man erhitzt metallisches Na in Aluminiumgefäßen in einem eigens hierfür konstruierten Apparat auf etwa 300° in einem stetig an Stickstoff ärmer werdenden Luftstrom. H. Y. CASTNER (*D. R.-P.* 67094); PRUD'HOMME (*Monit. scientif.* [4] **6**, 495). Öfen zur Darstellung im großen: NEUENDORF (*D. R.-P.* 95063). — Man erhitzt Natrium in einem lebhaften Sauerstoffstrom auf hohe Temp., wobei es zu Na_2O_2 verbrennt. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 443). — 2. Beim Glühen von Na_2O oder NaOH in Berührung mit Luft oder Sauerstoff oder beim Glühen von $NaNO_3$. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 3. Ein auf Rotglut erhitztes Gemenge von $NaNO_3$ und CaO oder MgO vermag bei 300-500° aus durchgeleiteter Luft O aufzunehmen. DE HAËN (*D. R.-P.* 82982). — 4. Läßt man in bis zur Sauerstoffentwicklung erhitztes $NaNO_3$ kleine Kügelchen von Natriummetall fallen, so erhält man eine rotbraune Lsg., welche beim Erkalten ihre Farbe verliert; bei erneutem Erhitzen tritt dieselbe wieder hervor. BOLTON (*Chem. N.* **53**, 289). — 5. Durch Umsetzung von Na-Salzen mit BaO_2 vgl. BRODIE (*Pogg.* **120**, (1863) 299); WELTZIEN (*Ann.* **138**, (1866) 461). — Ueber Einwirk. von H_2O_2 auf Alkalihydroxyde: CALVERT (*Z. physik. Chem.* **38**, 513).

Das Peroxyd ist rein weiß und wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. HARCOURT. Es ist nach GAY-LUSSAC schmutzig-grüngelb, weniger schmelzbar als NaOH und als K_2O_4 und leitet die Elektrizität nicht. Nach HOLT u. SIMS in der Hitze hellgelb, beim Erkalten weißgelb; nach JAUBERT (*Compt. rend.* **132**, (1901) 35. 86) nur rein weiß, wenn es bereits stark zersetzt ist. In reinem Zustande gelb. Wird aber beim Erhitzen noch dunkler, beim Schmelzen im Silbertiegel kaffeebraun, beim Erkalten dann wieder hell. JAUBERT. Nach DE FORCRAND (*Compt. rend.* **132**, (1901) 131) in der Kälte weiß. Die gelbe Farbe vielleicht auf einen Gehalt an K zurückzuführen. Zersetzt sich nicht in der Hitze, HARCOURT, verliert bei längerem Erhitzen auch im Sauerstoffstrom auf 300—350° etwas an Gewicht. HOLT u. SIMS (*J. Chem. Soc.* **65**, 443). Auch DE FORCRAND (*Compt. rend.* **127**, (1898) 364). — Bildungswärme: $Na_{2(fest)} + O_{2(gasf)} = Na_2O_{2(fest)} \ldots + 119.79$ Kal. $Na_2O + O = Na_2O_2 + \ldots 19.39$ Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **127**, (1898) 515).

Beim Schmelzen im Silberschälchen schwärzt es sich, entwickelt aber keinen Sauerstoff, greift das Silber stark an und verwandelt es in Silberoxydul. HARCOURT. Entzündet sich in Mischung mit Aluminiumpulver beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit von selbst, beim Befeuchten mit etwas W. sofort. ROSSEL u. FRANK (*Ber.* **27**, 55); auch FRANK (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 236). Ebenso bei Gegenwart von Heu, Stroh, Wolle, Baumwolle, Sägespänen, Schwefel, Natriumbisulfit; daher entstehen zuweilen Explosionen, obgleich Na_2O_2 allein weder durch Stoß oder Schlag, noch durch die Lötrohrflamme zur Explosion zu bringen ist. DUPRÉ (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 198). Schwefel wirkt wie auf Kaliumperoxyd (vgl. S. 23). Joddampf entwickelt O und bildet eine weiße schmelzbare M., wohl ein Gemenge von NaJ und $NaJO_3$. HARCOURT. Jod gibt bei Gegenw. von Wasser $Na_2H_3JO_6$. POLECK (*Ber.* **27**, (1894) 1051); desgl. beim Glühen. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 222); KASSNER (*ebendort* 226). Nach LONGI u. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* **28**, [1] (1898) 325) wird NaJ und $NaJO_3$ in wss. Lsg. nicht angegriffen. Absorbiert CO, HARCOURT, und CO_2, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, unter Bildung von Na_2CO_3, in letzterem Falle wird auch O entwickelt. N_2O bildet beim beginnenden Schmelzen des Natriumperoxyds unter Freiwerden von Stickstoff $NaNO_2$. ($Na_2O_2 + 2N_2O = 2NaNO_2 + 2N$). NO wird über 150° völlig unter Bildung von $NaNO_2$ verschluckt. HARCOURT. Färbt sich beim Erhitzen im NH_3-Strom unter geringer Gasentwicklung (O?) gelblich und schmilzt dann unter

vorübergehendem Aufblähen, Braunwerden, starker Entwickelung von N, und eventuell unter Erglühen. Der weiße Rückstand besteht der Hauptmenge nach aus NaOH, zu einigen Proz. aus $NaNO_2$ und $NaNO_3$. MICHEL u. GRANDMOUGIN (*Ber.* **26**, (1893), 2565). Mit Kohle gemengt wird es beim Erhitzen im Tiegel sehr energisch zu Metall reduziert, nach $3Na_2O_2 + 2C = 2Na_2CO_3 + Na_2$. Aehnlich verläuft die Reaktion bei Anwendung von Calciumkarbid, wobei auch bei Anwendung überschüssigen Karbids amorpher Kohlenstoff ausgeschieden wird. BAMBERGER (*Ber.* **31**, (1898) 451); auch HARCOURT, sowie MEYER (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 305). Sulfide, Kiese und Blenden werden durch Schmelzen mit Na_2O_2 leicht aufgeschlossen. POLECK, KASSNER. Phosphor und SO_2 wird unter heftiger Feuerentwicklung angegriffen, das letztere unter Bildung von Natriumsulfid und Na_2SO_4. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Liefert beim Behandeln mit A. oder alkoholischen Mineralsäuren Natrylhydroxyd, NaO_2H, (S. 293), mit alkoholischer Essigsäure ein Oxydationsprodukt des Natriumacetats, (s. d.) TAFEL (*Ber.* **27**, (1894) 816, 2297). — Zerfließt langsam an der Luft. HARCOURT. Zerfließt nicht an der Luft, sondern geht unter Weißwerden in Karbonat über. JAUBERT. Zerfließt leicht an der Luft und geht erst dann in Karbonat über. DE FORCRAND. Wirkt in wss. Lsg. auf Metallsalze ähnlich wie BaO_2: Hg-, Ag-, und Au-Salze werden unter O-Entwicklung reduziert; H_2PtCl_6 und seine Salze erst bei Gegenw. von etwas AgCl. Ferro- und Ferrisalze liefern $Fe(OH)_3$, Mangano- und Permangan-Salze liefern MnO_2, Co-Salze geben CoO, Chromisalze Chromat, Uransalze Peruranat, $Na_4U_2O_8,8H_2O$, Wismutsalze geben Wismutsäure. Ferricyankalium liefert Ferrocyankalium, PbO gibt $Na_2PbO_3,4H_2O$. POLECK, HOEHNEL, BRODIE.

		DE FORCRAND.
Na	58.97	56.08
O (entspr. Na_2O)	20.51	19.50
O (Peroxydsauerst.)	20.51	19.16
H_2O (Diff.)	0.00	5.26

Der Wassergehalt entspricht 0.24 Mol.

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Aufbewahren von c) über konz. H_2SO_4. HARCOURT (*Chem. Soc. Qu. J.* **15**, 276; *Rèpert. chim. pure* **4**, 374; *J. B.* **1861**, 169). SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **77**, 265).

c) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Na_2O_2 erhitzt sich stark mit W. und löst sich; die Lösung entwickelt beim Kochen viel O. HARCOURT. — 1. Man läßt Na_2O_2 in mit Wasserdampf gesättigter Luft stehen, wobei es im Laufe von ca. zwei Wochen in das Oktohydrat umgewandelt wird. JAUBERT (*Compt. rend.* **132**, (1901) 86). Enthält, so dargestellt, natürlich die in der wasserfreien Verb. enthaltenen Verunreinigungen. DE FORCRAND (*ibid.* 131). — 2. Man vermischt bei 0° 1 T. Na_2O_2 mit 4 T. W. und wärmt auf 40° an. Die entstandene klare Lsg. kristallisiert, wenn rasch wieder auf 0° abgekühlt wird. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1246). — 3. Man verdunstet im Vakuum eine Mischung äquivalenter Mengen von 3—4 %igem H_2O_2 und 10 %igem NaOH. SCHÖNE (*Ann.* **193**, (1878) 241). — 4. Man fällt eine solche Lsg. mit dem $1^1/_2$—2 fachen Volum abs. Alkohol. SCHÖNE. Verwendet man einen großen Ueberschuß von H_2O_2, so erhält man keinen Nd., sondern höchstens eine Opaleszenz. FAIRLEY (*J. Chem. Soc.* **1877**, [1] 125). — 5. Man verdunstet die wss. Lsg. der wasserfreien Verbindung. HARCOURT (*Chem. Soc. Qu. J.* **15**, 276); *Rèpert. chim. pure* **4**, 374; *J. B.* **1861**, 169). —

Nach 3. und 5. große Tafeln, nach 4. spießige, häufig etwas plattgedrückte Kristalle von mehreren Zentimetern Länge. Bei Anwendung von k. W. glimmerähnlich, kann wie Glimmer mit dem Messer gespalten werden. FAIRLEY. Nach 2. perlmutterglänzend, etwas ähnlich der Bor-

säure. — Bei Wintertemperatur wochenlang gut haltbar, schmilzt über 30° in seinem Kristallwasser unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. De Forcrand (*Compt. rend.* **129**, (1899) 1246). — $Na_2O_2 + 8H_2O_{flüss.} = 34.081$ Kal. — $Na_2O_2 + 8H_2O_{2\,fest} = 22.641$ Kal. — $Na_2O_{Lös.} + H_2O_{2\,Lös.} = Na_2O_{2\,Lös.} +$ 4.713 Kal. De Forcrand. Lösungswärme = 14.868 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* **129**, 1246); 14.410 Kal. De Forcrand (*Compt. rend.* **132**, (1901) 131). — Wird beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen allmählich feucht, fängt nach Verlauf von 6 Wochen an zu zerfließen, wird durch entweichendes Sauerstoffgas aufgebläht und geht schließlich in die bei gewöhnlicher Temp. nicht kristallisierende Verbindung $2NaOH,7H_2O$ über. Beim Aufbewahren in fast abs. A. haltbarer. Schöne. Die wss. Lsg. enthält wahrscheinlich je nach der Konzentration nebeneinander NaOH, $Na_2O_2 + H_2O$, $Na_2O_2 + 2H_2O_2$ und H_2O_2. Schöne (*Ann.* **194**, (1878) 258). Den thermischen Daten nach ist Na_2O_2 in der Lösung unverändert, De Forcrand.

		Schöne.		Fairley.
		Nach. 3.	Nach. 4.	
Na_2O	27.9	27.7	27.9	27.92
act.O	7.2	7.3	7.2	7.20
$8H_2O$	64.9	64.8	64.2	64.88
$Na_2O_2,8H_2O$	100.0	99.8	99.3	100.00

d) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man beläßt Na_2O_2 in einer feucht gehaltenen geschlossenen Kammer bei 15° so lange, bis es die gewünschte Menge W. aufgenommen hat. Weiße, schneeartige Masse. Jaubert (*D. R.-P.* 120136). — de Forcrand erhält auf diese Weise das Hydrat mit 8 Mol. H_2O.

F. $Na_2O_2,2H_2O_2,4H_2O$. — Man verdunstet eine Lsg. von 1 Aeq. NaOH mit ungefähr 3½—4 Aeq. H_2O_2 im Vakuum, womöglich im Dunkeln. Farblose, ursprünglich durchsichtige, jedoch sehr schnell opak werdende, sehr kleine Kristalle, sll. in W., wl. in starkem A., an trockener Luft verwitternd. Verliert über H_2SO_4 sämtliches Kristallwasser. Das zurückbleibende Verwitterungsprodukt ist schwach gelblich, (höheres Oxydationsprodukt?) und wird durch wenig W. unter Entwicklung von O zersetzt. Bis 50° ist die Verbindung mit Ausnahme der Verwitterung beständig, bei 62° beginnt Zersetzung. Die M. wird feucht und bläht sich auf. Bei 67° wird die Zersetzung energischer, die M. wird intensiv orangegelb, später wieder weiß, wobei sich Wärme entwickelt. Es entweicht hierbei der sämtliche aktive Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temp. nimmt die Zersetzung 70—80 Tage in Anspruch und ist am Anfang und Ende am lebhaftesten. Hier findet keine Gelbfärbung statt, die Zersetzungsprodukte sind nur NaOH, O und W. Ist die Verbindung vorher entwässert, so zeigt sie ganz dieselben Erscheinungen, nur nimmt sie auch bei gewöhnlicher Temp., besonders an den dem Lichte ausgesetzten Stellen, gelbe Färbung an. Schöne (*Ann.* **193**, (1878) 241).

		Schöne.		entwässert	Schöne.
Na_2O	28.44	28.74	Na_2O	42.47	43.34
3O(act.)	22.02	21.34	3O(act.)	32.87	30.00
$6H_2O$	49.54	49.73	$2H_2O$	24.66	—
$Na_2O_2,2H_2O_2,4H_2O$	100.00	99.81	$Na_2O_2,2H_2O_2$	100.00	

Wasserverlust über H_2SO_4 33.35 %, berechn. für $4H_2O$ 33.03 %. Verlor Sauerstoff: bis 50° 2.29, von 60—72° 19.67, bei 100° 3.12 %. Schöne.

G. *Natriumtrioxyd.* Na_2O_3. — Man leitet durch die Suspension von Natriumoxyd-Ammoniak in Ammoniak (S. 300) weiter gasförmigen Sauerstoff. Hellrosa, löst sich in W. zu einer Lsg. von Na_2O_2 unter Entwicklung von Sauerstoff. Joannis (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1370).

		Joannis.	
2Na	48.94	48.74	49.59
3O	51.06	51.26	50.41
Na_2O_3	100.00	100.00	100.00

Natrium und Stickstoff.

A. *Natriumstickstoff.* NNa_3(?). — Bildet sich bei Glimmentladung in einer Stickstoffatmosphäre, wenn metallisches Natrium auf die Kathode gelangt, an der Glaswand in der Nähe der Anode. Rotbrauner Beschlag, wird von W. unter Stickstoffentwicklung gelöst, gibt beim Erhitzen N und metallisches Na. ZEHNDER (*Wiedem. Ann.* [2] 52, (1894) 56). Nach SALET (*Ber.* 9, (1876) 354) von schwarzer Farbe, gibt mit W. NH_3. — Vgl. auch bei $NaNH_2$. —

B. *Stickstoffwasserstoffsaures Natrium.* N_3Na — 1. Durch Verdunsten einer mit NaOH neutralisierten Lsg. von NH_3. DENNIS u. BENEDICT (*Z. anorg. Chem.* **17**, 19; *J. Americ. Chem. Soc.* **20**, 225). — 2. Man leitet ein Gemenge von NH_3 und N_2O über geschmolzenes Natrium; viel vorteilhafter bereitet man zuerst Natriumamid und leitet über dieses bei 150—250° N_2O. WISLICENUS (*Ber.* **25**, (1892) 2084). — 3. Man verseift Benzoylazoimid mit alkoholischem oder wss. NaOH. CURTIUS (*Ber.* **23**, (1890) 3023; **24**, (1891) 3341). — Hexagonale Blättchen, einachsig, mit starker positiver Doppelbrechung. ROSENBUSCH (*J. prakt. Chem.* **58**, 261; *Z. Krist.* **33**, (1900) 99). — Klare, farblose Kristalle. Nicht hygroskopisch, beim Hämmern nicht explosiv; schmilzt beim Erhitzen ohne sich zu zersetzen. DENNIS u. BENEDICT. Schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern verpufft bei hoher Temp. Kann 1/4 Stunde lang unverändert bei 350° erhalten werden. Unlöslich in Ae., 100 T. abs. A. von 16° lösen 0.3153 T., 100 T. W. von 10° lösen 40.16 T.; von 15.2° 40.7 T.; von 17° 41.7 T. des Salzes unter Kälteerzeugung. Reaktion schwach alkalisch. Nur selten wohlausgebildete, hexagonale Blättchen, optisch positiv mit starker einachsiger Doppelbrechung. Auch eine flache hexagonale Pyramide wurde beobachtet. CURTIUS u. RISSOM (*J. prakt. Chem.* [2] **58**, (1898) 278).

		WISLICENUS.	DENNIS u. BENEDICT.	CURTIUS u. RISSOM.
Na	35.38	—	35.42	35.38
N	64.62	62.5	64.71	—
N_3Na	100.00		100.13	

C. *Natriumamid.* $NaNH_2$. — Wird Na in gasförm. NH_3 erhitzt, so färbt es sich anfangs blau, dann grün, absorbiert 142 bis 163 Vol. NH_3 und entwickelt dafür 100 Vol. H, d. h. ebensoviel, wie die gegebene Menge Na mit W. entwickeln würde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 1, 354). — Man bringt 2 g Na in ein mit Wasserstoff gefülltes Glasgefäß, leitet trockenes NH_3 hinzu und erhitzt bis zum Schmelzen des Natriums, wobei auf der blanken metallischen Oberfläche grünblaue Tropfen entstehen, die dann abfließen und sich neu bilden, bis nach 6 bis 7 Stunden bei nicht zu schwachem Erhitzen alles Na in $NaNH_2$ verwandelt ist. Dieses ist sorgfältig verschlossen zu bewahren. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann.* **108**, 88; *J. B.* **1858**, 118). — Man füllt 500 g Natrium in eine tubulierte eiserne Retorte, verdrängt die Luft mit völlig trockenem NH_3 und erhitzt dann auf 300—400°, während man einen lebhaften NH_3-Strom durch ein fast bis zur Oberfläche des Natriums reichendes Glasrohr zuführt. Die Reaktion verläuft in den ersten 3—4 Stunden sehr glatt, später langsamer, und ist beendet, wenn kein H mehr entweicht. TITHERLEY (*J. Chem. Soc.* **65**, 504). — RÖSSLER (*D. R.-P.* 117623 (1901) leitet NH_3 nicht über, sondern in geschmolzenes Na oder eine Legierung desselben, so daß auf 6 kg feuerflüssiges Na stündlich 1 kg NH_3 einwirkt. Eine Erhitzung während der Reaktion ist infolge der hohen Reaktionswärme unnötig. — 2. Aus Na_2O und NH_3. TITHERLEY. — 3. Entsteht auch bei der Zersetzung von Ammoniaknatrium bei gew. Temp. Bildet so erhalten kleine, durchsichtige, weiße Kristalle von 1 mm Länge. JOANNIS (*Compt. rend.* **112**, (1891) 392). — 4. Durch Einwirkung von NH_3 auf NaH in der Kälte. MOISSAN. —

Strahlig kristallinische, schmelzbare Masse, während des Erkaltens braun, nach völligem Erkalten olivengrün oder zuweilen mehr oder weniger

fleischrot. BEILSTEIN u. GEUTHER. Gefärbt nur bei Gegenwart von Verunreinigungen. Weiße, durchscheinende Masse von muscheligem Bruch und deutlich kristallinischer Struktur. Erweicht bei 149°, schmilzt bei 155°, sublimiert schwach bei 400° und wird dabei manchmal in prächtigen durchsichtigen Nadeln erhalten. Geschmolzen hellgrün, mit wachsender Temperatur dunkler werdend. TITHERLEY. — Bildet geschmolzen im NH_3-Strom eine hellgrüne Flüssigkeit, die bei 500° dunkelgrün wird und unter Entwicklung von N und H heftig siedet. Im Vakuum beginnt die Zersetzung bei 330° und ist bei 440° vollständig; bei 390° ist die Gasentwicklung langsam und es hinterbleibt ein gelblich weißes, schillerndes, an der Luft nicht beständiges Produkt, ein Gemisch von Na_3N, $NaNH_2$ und Na. MENTREL (*Diss. Nancy* 1902). — Lösungswärme in W. bei 20—22°: 31.04 Kal. Bildungswärme: $NH_{3\,gasf.} + Na_{fest} = H_{gasf.} + NaNH_{2\,fest} +$ 20.84 Kal. $NH_{3\,flüss.} + Na_{fest} = H_{gasf.} + NaNH_{2\,fest} +$ 16 Kal. $NH_3,Na_{fest} = H_{gasf.} + NaNH_{2\,fest} +$ 15.64 Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **121**, (1895) 66).

Zersetzt sich bei Abwesenheit von Glas bis 450° nicht, ist im Vakuum einer Sprengelpumpe destillierbar. Bei sehr hoher Temperatur zerfällt es in die Elemente, gibt aber kein NNa_3 oder $NHNa_2$. Läßt man gasf. NH_3 bei heller Rotglut über eine kleine Menge $NaNH_2$ streichen, so wird ersteres in beliebiger Menge quantitativ in N und H zerlegt. Na löst sich in geschmolzenem $NaNH_2$ zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, ohne eine chemische Verbindung zu bilden; die Flüssigkeit erstarrt zu einer grünen, opaken Masse. TITHERLEY. — Bedeckt sich beim Liegen in lufthaltigen Gefäßen mit einer Schicht von Nitrit. DRECHSEL (*Ber.* **20**, 1456); DE FORCRAND (*Compt. rend.* **121**, (1895) 67). — Scheint mit Na_2O nicht zu reagieren. TITHERLEY. — Gibt beim Glühen mit Kohle NaCN und H. KRÜGER u. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 77). — Reagiert sehr energisch mit geschmolzenem Schwefel; mit in Benzol gelöstem unter Bildung von Natriumpolysulfid, NH_3 und N. Mit in Benzol gelöstem Br oder J entwickelt es N. sowie Natrium- und Ammoniumhalogenid, aber kein Hydrazin. EPHRAIM (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 185). Gibt in Lsg. von flüss. NH_3 mit Jod eine Verb. Na_2NJ_3. RUFF (*Ber.* **33**, (1900) 3025). — Kristallwasserhaltigen Verbindungen wird durch Zusammenreiben mit $NaNH_2$ das Kristallwasser entzogen. Schwermetallhydroxyde werden beim Zusammenreiben in Oxyde übergeführt. EPHRAIM. — Liefert beim Behandeln mit Stickoxydul bei 150—250° N_3Na. WISLICENUS (*Ber.* **25**, (1892) 2084). — Gibt mit $COCl_2$ nicht Harnstoff, sondern ein Gemenge von Na_2CO_3 und NaCl. BEILSTEIN u. GEUTHER. — Gibt beim Erhitzen mit NH_4Cl und NH_4J Natriumchlorid und -jodid. — Im Gemisch mit metallischem Mg erhitzt, reagiert es sehr energisch unter Entw. von H und Bildung von Mg_3N_2 und freiem Natrium; Fe, Sn, Cu und Ag veranlassen keine Reaktion. — PbO, CuO, CdO werden durch Erhitzen mit $NaNH_2$ glatt zu Metall reduziert; HgO liefert Amalgam. Sb_2O_3 und As_2O_3 werden teils in Sb und As, teils in Natriumantimonit und -arsenit verwandelt. CrO_3 reagiert schon beim Zusammenreiben im Mörser aufs heftigste, Cr_2O_3 wird durch Glühen mit $NaNH_2$ zu einem schwarzen, pyrophorischen Pulver reduziert. Ferrioxyd gibt Fe, Mn_3O_4 wird nicht bis zum Metall reduziert. ZnO liefert kein Zn, sondern wahrscheinlich Zn_3N_2. WO_3 reagiert schon beim Vermischen mit gepulvertem $NaNH_2$ unter Feuererscheinung; V_2O_5 reagiert beim Glühen heftig, wobei jedoch nur eine geringe Reduktion stattfindet und der Hauptsache nach Natriumvanadat entsteht. Natriumchromat wird nicht leicht reduziert. Schwermetallsulfide werden beim Erhitzen mit ge-

pulvertem $NaNH_2$ zu Metall reduziert, Sb_2S_3 und As_2S_3 unter gleichzeitiger Bildung von Sulfosalz, bei Sb_2S_3 entsteht auch AsH_3. Sulfate werden zunächst in Sulfide verwandelt und dann ev. zu Metall reduziert; Chloride von Schwermetallen reagieren meist explosionsartig unter B. von Metall; Alkali- und Erdalkalichloride reagieren nicht oder fast nicht. Phosphate werden nicht zu Phosphiden, sondern gleich zu Metall reduziert, Erdalkaliphosphate unterliegen dieser Reduktion nicht. Nitrate werden unter Verpuffen häufig schon beim Zusammenreiben reduziert. $KClO_3$ verursacht heftige Explosionen. Bleiborat liefert Blei. EPHRAIM.

Verd. HCl zersetzt unter heftiger Einw. zu NaCl und NH_4Cl. Auf 100 NaCl wurden 85.56 NH_4Cl erhalten (Rechn. 91.45). — CO bewirkt bei mäßiger Wärme Schmelzen, Entw. von viel NH_3 und B. von NaCN und NaOH nach $NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O$; und ferner $NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$. — CO_2 wirkt ähnlich, doch so heftig, daß die M. erglüht, und erzeugt Cyanamid und NaOH. $2NaNH_2 + CO_2 = CNNH_2 + 2NaOH$. — Im Schwefelkohlenstoffdampfe schmilzt das $NaNH_2$, färbt sich dunkler, erglüht unter Freiwerden von NH_3 und wird zu NaCNS und NaSH. $2NaNH_2 + CS_2 = NaCNS + NH_3 + NaSH$. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann.* **108**, 88; *J. B.* **1858**, 118). — Durch längeres Erhitzen mit SiO_2 auf 300 bis 400° erhält man Natriumsilikat und Siliciumnitrid, mit B_2O_3 Natriumborat und Bornitrid. TITHERLEY. — Reagiert schon bei 120° heftig mit Benzin, C_6H_6, A., C_2H_2 etc. unter B. von Natriumcyanamid, welches als Düngemittel oder zur Ueberführung in NaCN Verwendung findet. DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDE-ANSTALT (*D. R.-P.* 149678). — Ueber Leitfähigkeit in flüssigem NH_3: FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **23**, (1900) 277).

			TITHERLEY.	
Na	23	58.97	58.80	58.70
N	14	35.89		
H_2	2	5.13		
$NaNH_2$	39	99.99		

Verhältnis der eingeleiteten NH_3 zum entwickelten H:
ber. 16:1 gef. 16.00:1, 16.05:1, 15.92:1.

D. *Natriumammonium, Ammoniaknatrium.* $NaNH_3$ oder $(NaNH_3)_2$. — 1 Mol. Natrium absorbiert bei 0° 5.3 Mol. NH_3, indem es sich dabei in eine rote, dann blaue Flüssigkeit verwandelt. Vgl. auch KNH_3 (S. 26). GORE (*Proc. Roy. Soc.* **20**, (1872) 441; **21**, (1873) 140); WEYL (*Pogg.* **121**, 601; **123**, 350 (1864); JOANNIS (*Compt. rend.* **109**, (1889) 900, 965). Diese Flüssigkeit besitzt bei 0° die Tension 170 mm. Ihre Zusammensetzung variiert mit der Temp. Unter gewöhnlichem Druck entweicht daraus NH_3 unter stets gleich bleibender Tension, bis nur noch metallisches Na übrig geblieben ist; wenn die M. die Zusammensetzung $NaNH_3$ erreicht hat, so bildet sie einen festen Körper, roter als Kupfer, der von JOANNIS als chemische Verbindung angesehen wird, während die stärker ammoniakhaltigen Flüssigkeiten Lösungen dieser Verbindung in NH_3 darstellen sollen. Die Lsg. in NH_3 verhält sich wie ein metallischer Leiter, dessen Leitfähigkeit mit dem Gehalt an Na wächst; sie ist nicht elektrolysierbar. CADY (*Journ. of phys. Chem.* **1**, (1897) 797). Andere Resultate fand LEGRAND (*Thèse* (Paris), **1900**). Zeigt in flüssigem NH_3 ein der Formel $NaH_3N\text{-}NH_3Na$ entsprechendes Molekulargew. JOANNIS (*Compt. rend.* **115**, (1892) 820). Bildungswärme $NH_{3\,gasf.,\,760\,mm} + Na_{fest} = NH_3Na_{fest} + 5.2$ Kal.; resp. $NH_{3\,flüss.} + Na_{fest} = NH_3Na_{fest} + 0.8$ Kal. JOANNIS. Bei gewöhnlicher Temp. zersetzt es sich von selbst in Natriumamid und Wasserstoff, im Lichte etwas schneller als im Dunkeln. Im geschlossenen Gefäß nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Zeit ab und strebt offenbar einer Grenze zu. JOANNIS (*Compt. rend.* **112**, (1891) 392). Wird durch Behandeln mit gasförmigem O bei niederer Temp. in Na_2O,NH_3 (S. 300) verwandelt. JOANNIS (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1370). Bildet mit Hg Amalgam, mit Pb eine Bleinatrium-Ammoniakverbindung, wird auch von Sb angegriffen.

JOANNIS (*Compt. rend.* **113**, (1891) 795). Gibt mit S, Se und Te die Verbindungen Na_2S, Na_2S_5, Na_2Se, Na_2Se_4, Na_2Te, Na_2Te_3; mit P und As die Verbb. PNa_3,PH_3 und $AsNa_3,AsH_3$. HUGOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 206; **126**, (1898) 1719; **127**, (1898) 553; **129**, (1899) 299, 388, 603; *Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 5). Reagiert in Lösung von flüssigem NH_3 mit NaCl unter Bildung von Natriumamid-Natriumchlorid (vgl. dies.). JOANNIS (*Compt. rend.* **112**, (1891) 393). CO_2 liefert unter —50 in glatter Reaktion Natriumkarbamat und Wasserstoff, bei —35 bis —25° entsteht dagegen auf Kosten des entstehenden Wasserstoffs auch Formiat. RENGADE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 629). — Einwirkung von Acetylen vgl. Natriumacetylen.

E. *Natriumoxyd-Ammoniak.* Na_2O,NH_3. — Beim gleichzeitigen Ueberleiten von NH_3 und O erleidet das Na dieselben Veränderungen wie das Kalium, nur daß die entstehende Verbindung in der Hitze rubinrot ist. WEYL. Vgl. S. 27. Man leitet bei —50° durch die Lsg. von $NaNH_2$ in NH_3 einen langsamen Strom von Sauerstoff. Die Lsg. wird dabei blauschwarz, dann mehr und mehr hellblau, schließlich farblos, worauf man den Sauerstoffstrom unterbricht. Gelatinöser Nd., ähnlich $Al(OH)_3$, stellt nach Verjagung des NH_3 ein weißrosafarbenes Pulver dar. Lösl. in W. ohne Gasentbindung unter starker Wärmeentwicklung. Wird beim Behandeln mit mehr O in Na_2O_3 verwandelt. JOANNIS (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1370).

		JOANNIS.
2Na	58.23	58.45
NH_3	21.52	22.08
O	20.25	19.45
Na_2O,NH_3	100.00	99.98

F. *Hydroxylaminnatrium.* $NaONH_2$. — Bildet sich durch Einwirkung von Na auf wasserfreies Hydroxylamin. Weißer, amorpher, voluminöser, sehr hygroskopischer Körper, der sich an der Luft verflüssigt, sich aufbläht und manchmal sogar entzündet. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, 18).

G. *Nitrohydroxylaminnatrium, Oxynitramidnatrium.* $NO_2.N\langle{}^{ONa}_{Na}$. — Man versetzt eine konz. Lsg. von drei At. Na in abs. A. mit einer warm gesättigten alkoh. Lsg. von einem Mol. salzsaurem Hydroxylamin, filtriert das ausfallende NaCl vor der Pumpe ab, versetzt das Filtrat mit einem Mol. Aethylnitrat und kühlt eine Stunde lang in Wasser. Das sich ausscheidende Salz wird mit A. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. — Sehr weißes Pulver, sll. in W.; Alkohol scheidet den Körper aus der Lösung als wasserhaltiges Oel ab. Zersetzt sich beim Kochen mit W. leicht unter Ausstoßung roter Dämpfe. Gibt mit Schwermetallsalzen Niederschläge, welche sich teilweise durch Reduktion rasch verändern; reduziert FEHLINGsche Lösung, gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung, welche in einigen Augenblicken braun wird, gibt mit $FeSO_4$ braune Färbung, welche beim Zufügen von HCl verschwindet. Die Mischungen mit Schwefel, Kohle, Antimonsulfid sind explosiv, desgl. mit Natriumsulfocyanat und -hypophosphit; die Explosivität einer Mischung mit rotem Phosphor ist ähnlich derjenigen von Phosphor und $KClO_3$. ANGELI (*Gazz. chim. ital.* **26**, [2] 17).

			ANGELI.
2Na	46	37.70	36.01
2N	28	22.94	22.33
3O	48	39.36	—
$Na_2N_2O_3$	122	100.00	

H. *Untersalpetrigsaures Natrium.* — a) NaNO, $2.5H_2O$ oder $Na_2N_2O_2,5H_2O$. — 1. $Fe(OH)_2$ bewirkt in der Lsg. von $NaNO_2$ Bildung von Hyponitrit. ZORN (*Ber.* **15**,

1007, 1258). — 2. Man elektrolysiert eine Lösung von Natriumnitrat, besser -nitrit unter Anwendung einer Quecksilberkathode. ZORN (*Ber.* **12**, 1509). — 3. Man reduziert $NaNO_2$ mit Natriumamalgam. JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* **9**, (1893) 210). Diese Methode liefert sehr unzureichende Resultate. Zur Zerstörung des sich gleichzeitig bei der Reduktion mit Natriumamalgam bildenden Hydroxylamins fügt man Quecksilberoxyd hinzu. JACKSON. — Die Angabe von MENKE (*J. Chem. Soc.* **33**, 401), daß durch Schmelzen von $NaNO_3$ mit Eisenfeile Hyponitrit entstehe, wird von ZORN bestritten; desgl. von JACKSON (*Proc. Chem. Soc.* **9**, (1893) 210), nach dessen Angaben auch Aluminium- und Baryumamalgam nicht zu Hyponitrit reduziert. — 4. Man setzt Silberhyponitrit mit NaCl um, JACKSON; diese Reaktion ist nur vollständig bei Anwendung eines großen Ueberschusses von NaCl; durch Fällen mit abs. A. erhält man selbst in den letzten Fraktionen noch ein mit NaCl verunreinigtes Salz. DIVERS (*J Chem. Soc.* **75**, (1899) 95; *J. Sci. Coll. Tokyo* **1898**, 11, Teil 1). — 5. Läßt man auf eine verdünnte Lsg. von $NaNO_2$ bei 50—60° eine ebensolche von salzsaurem Hydroxylamin einwirken, so bildet sich Hyponitrit, nachweisbar durch das Silbersalz, jedoch nur in geringer Menge. WISLICENUS (*Ber.* **26**, (1893) 771). — 6. Man löst reines $NaNO_2$ in der dreifachen Menge W. und fügt in Portionen $2^1/_2$ At. Na hinzu in Form eines Amalgames, welches in 1600 g Quecksilber 23 g Na enthält. Man kühlt während der Operation, bis $^3/_4$ des Amalgams eingetragen sind, fügt das letzte Viertel möglichst rasch hinzu, entfernt dann die Kühlung und schüttelt anhaltend, bis ein in W. gelöster Tropfen in einer schwach salpetersauren Ag-Lsg. keine schwarze Färbung hervorruft, oder bis die stark verdünnte angesäuerte Lsg. Jodkaliumstärke nicht mehr bläut. Die vom Amalgam abfiltrierte Lsg. wird dann zur Befreiung von NH_3 eine Nacht über H_2SO_4 aufbewahrt und ca. 40 Stunden bei 35—40° stehen gelassen. Das ausgeschiedene Salz muß durch einen Goochtiegel bei mehr als 15° abfiltriert werden, da sonst NaOH ausfällt. Muß mit A. gewaschen und im Exsikkator gut getrocknet werden. — Kann auch aus der Lsg. gefällt werden, indem man zuerst einige Tropfen derselben in abs. A. einträgt, bis zur eintretenden Kristallisation schüttelt und dann in Portionen unter fortwährendem Schütteln den Rest hinzufügt. DIVERS (*Proc. Roy. Soc.* **19**, (1871) 425; *Chem. N.* **23**, 206; *J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 95). In seiner ersten Publikation hatte DIVERS statt des Nitrits Nitrat angewandt. Vgl. auch HANTZSCH u. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 317). — 7. Man behandelt eine Lsg. von stickoxydschwefligsaurem Kalium (S. 82) mit Natriumamalgam. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 203). — 8. Bildet sich auch bei Einwirkung von NO_2 auf Natriumammonium. JOANNIS. — 9. *Darstellung von Hyponitritlösungen.* — Man leitet unter steter Abkühlung auf unter 0° solange SO_2 in eine Lsg. von 14.4 g $NaNO_2$ von 96 % und 10.6 g Na_2CO_3 in 57.5 g W., bis die Reaktion deutlich sauer ist, setzt $^1/_{10}$ ccm H_2SO_4 hinzu, vertreibt dann, noch immer unter Kühlung, das überschüssige SO_2 durch einen Luftstrom, erwärmt die Lsg. auf 30°, wodurch die Hydrolyse eingeleitet wird, und läßt dann verschlossen an einem warmen Orte einen Tag lang stehen. Man neutralisiert darauf mit 10.6 g Na_2CO_3 unter Schütteln und Erwärmen und versetzt mit soviel festem KOH, dessen Wassergehalt man ermittelt hat, daß die Lsg. gleiche Mengen KOH und W. enthält. Nach 30stündigem Stehen an einem warmen Ort ist das Maximum der Hyponitritbildung erreicht, nach 50 Stunden ist schon eine Abnahme bemerbar. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **77**, (1899) 77; *J. Sci. Coll. Tokyo* **11**, (1898), Teil 1). — Zur Isolierung verdunstet man eine stark alkalische Lösung oder fällt eine konzentrierte Lsg. mit Alkohol. JACKSON. In Lsg. und bei Gegenwart von Alkali [illegible]

Kleine, kristallinische, runde [illegible] 'kalisch an. Verliert das Kristallwasser in [illegible] alba ähnlich. Unter Erwärmung [illegible] ge-

schlossenen Gefäß bildet sich N, Na_2O und etwas $NaNO_2$. Bleibt bis 300° unzersetzt, schmilzt dann unter Gasentwicklung. Greift beim Schmelzen Glas, Platin und Silber an. Wird durch trockenes CO_2 nicht zersetzt, zersetzt sich beim Kochen in wss. Lsg. allmählich in NaOH und HNO_2, wird durch konz. H_2SO_4 unter Entwicklung eines geruchlosen Gases zersetzt. DIVERS.

Die Beobachtung der Leitfähigkeit ist erschwert, da dieselbe mit der Zeit abnimmt. Jedenfalls läßt dieselbe eine weitgehende hydrolytische Spaltung erkennen. HANTZSCH u. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 337).

$(NaON)_2,5H_2O$		DIVERS.
2Na	23.47	23.66
2NO	30.61	28.10
$5H_2O$	45.92	44.91
$(NaON)_2,5H_2O$	100.00	96.67

b) $NaHN_2O_2$. — Neutralisiert man freie untersalpetrige Säure mit NaOH unter Anw. von Phenolphtalein als Indikator, so liegt der Neutralisationspunkt bei der Zusammensetzung $NaHN_2O_2$. Eine solche Lsg. zersetzt sich in NaOH und N_2O. HANTZSCH u. KAUFMANN (*Ann.* **292**, (1896) 317).

I. *Salpetrigsaures Natrium.* $NaNO_2$. — Findet sich in kleiner Menge im Natronsalpeter. — Darst. vgl. Bd. I, 1, (Nitrite) u. KNO_2 (S. 28). — 1. Durch Glühen von $NaNO_3$ für sich. MITSCHERLICH (*Lehrb.* **1**, 455) schmilzt $NaNO_3$ (resp KNO_3) in einem irdenen Tiegel, bis 1 At. O entwichen ist und bis eine Probe, in W. gelöst, anfängt, aus $AgNO_3$ neben weißem $AgNO_2$ auch braunes Ag_2O zu fällen. Aus der wss. Lsg. der Schmelze wird durch $AgNO_3$ ein Gemenge von $AgNO_2$ und Ag_2O gefällt, welches noch aus kochendem W. umzukristallisieren ist. Durch doppelte Zersetzung mit Metallchloriden werden andere Nitrite erhalten. Aehnlich N. W. FISCHER (*Pogg.* 21, 160).

2. *Durch Reduktion mit Blei, Eisen oder Ferrooxyd.* — a) HAMPE (*Ann.* **125**, 336; *J. B.* **1863**, 160) schmilzt 5 T $NaNO_3$ mit 6 T. Blei, kocht mit W. aus, entfernt das gelöste PbO durch CO_2, läßt $NaNO_3$ und Na_2CO_3 auskristallisieren, verdampft die Mutterlauge zur Trockne und kocht mit abs. A. aus. welcher das $NaNO_2$ aufnimmt und beim Abdestillieren als weißes Kristallpulver zurückläßt. Vgl. ferner ESOP (*Z. angew. Chem.* **1889**, 286). — b) Man schmilzt in einer gußeisernen Schale 500 kg Salpeter und 500 kg Aetznatron und läßt auf die Schmelze 5—6 Stunden lang 225 kg fein gepulvertes Gußeisen einwirken. BALZER u. Co. (*D. R.-P.* 97407). — c) Man reduziert durch Schmelzen mit Ferrooxyd, CHEM. FABRIK GRÜNAU (*D. R.-P.* 97718). —

3. *Durch Reduktion mit Schwefel, Sulfiden oder Sulfiten.* — a) Man schmilzt $NaNO_3$ mit NaOH zusammen und trägt in die geschmolzene M. allmählich Schwefel ein; oder man trägt eine Mischung von trockenem NaOH und Schwefel in geschmolzenes $NaNO_3$ ein. PAUL (*D. R.-P.* 89441). — b) Ueber Reduktion mit Pyrit (oder Schwefel) CHEM. FABR. LEOPOLDSHALL (*D. R.-P.* 95385). — c) Man reduziert $NaNO_3$ durch Schmelzen mit Calciumsulfid (Rückstände vom Leblancprozeß), GROSSMANN (*D. R.-P.* 52260), oder — d) mit Baryumsulfid, LE ROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 613) und laugt die Schmelzen mit W. aus. — e) Man trägt in ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von $NaNO_3$ und NaOH Zinkblende ein, trennt die Schmelze durch Auslaugen mit W. vom gebildeten ZnO, und entfernt aus der Lsg. das Glaubersalz durch Kristallisation. ELSBACH u. POLLINI (*D. R.-P.* 100430). — f) Verwendet man zur Reduktion Bleiglanz, so kann als Nebenprodukt Bleiweiß gewonnen werden. WARREN (*Chem. N.* **66**. 204). Da hierbei auch etwas Salpetrigsäuregas entweicht, so setzt man der Schmelze Kalk zu, welcher sich mit der gleichzeitig entstehenden H_2SO_4 vereinigt. BARTSCH u HARMSEN (*D. R.-P* 59228). — f) Man läßt auf Nitrat bei 320—420° überschüssiges wasserfreies Sulfit einwirken und laugt die Schmelze aus, CHEM. FABRIK GRÜNAU (*D. R.-P.* 138029), auch ETARD (*Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 434). —

4. *Durch Reduktion mit Kohlenstoffverbindungen.* — a) Man rührt 31 kg Koks in eine Schmelze von 120 kg NaOH ein und gießt aus; diese Schmelze

wird in Stücken in eine geschmolzene Mischung von 300 kg $NaNO_3$ und 120 kg NaOH von 90 % eingetragen; die Reaktion dauert 3—4 Stunden. Knop (*D. R.-P.* 93352). — b) Warington (*Pharm. J. Trans.* [2] **7**, 7; *J. B.* **1865**, 167) verpufft $NaNO_2$ mit $^1/_7$ Stärkemehl. — c) Um bei der fabrikatorischen Darstellung zu vermeiden, daß lösliche Fremdstoffe in die Schmelze gelangen, deren Entfernung schwierig ist, reduziert man das Nitrat durch Generator- oder Gichtgase bei Gegenwart von Kalk, am besten unter Zusatz von etwas Kohle. De Bechi u. Thibault (*D. R.-P.* 97018). — d) Man läßt bei allmählich steigender Temp. Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von NaOH und $NaNO_3$ einwirken; es bildet sich intermediär Natriumformiat, welches sich mit dem Nitrat und Hydroxyd zu Nitrit und Karbonat umsetzt. Goldschmidt (*D. R.-P.* 83546; *D. R.-P.* 83909). —

5. *Durch Reduktion auf nassem Wege.* — Man reduziert Nitratlsg. mit einer amalgamierten Kupferkathode. Die anfänglich gute Ausbeute geht bald zurück und man scheint mit einigermaßen guter Stromausnutzung nur eine Ausbeute von 60 % erzielen zu können. Müller (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903), 955). —

6. *Aus Stickoxyden und Alkali.* — Fritzsche (*Pogg.* **49**, 134) sättigt NaOH mit Untersalpetersäure, wobei außerdem Nitrat entsteht. Sehr reines Nitrit in konz. Lsg. erhält man durch Einleiten nitroser Dämpfe, welche einen geringen Ueberschuß an NO enthalten, in eine konz. Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 bei Abschluß der Luft. Divers (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 87, 95). —

7. *Synthetisch aus NH_3, O und NaOH.* — Man leitet in ein Gefäß, in welchem sich platinierter Asbest befindet, ev. unter Erwärmen NH_3 und O ein. Das sich bildende Ammoniumnitrit wird mit NaOH umgesetzt, das gasförm. entweichende NH_3 wieder in den Prozeß eingeführt. Warren (*Chem. N.* **63**, 290). —

Leicht durch Umkristallisieren zu reinigen. Divers. Reagiert alkalisch. Luftbeständige prismatische Kristalle, J. Lang, schöne durchsichtige Rhomboeder, weniger zerfließlich als das Kaliumsalz. Hampe. Rhombisch. Meist tafelförmig nach dem Brachypinakoid, zuweilen von prismatischem Habitus. Aus Lösungen, welche Blei- oder Quecksilbernitrit enthalten in variierter Form. a : b : c = 0.6399 : 1 : 0.9670. Beobachtete Formen: (010), (001), (110), (101), (201). Gemessen: (010) : (110) = 57°23'; (001) : (101) = 56 31'; (110) : (101) = 45°24'; (201) : (20$\bar{1}$) = 36.5° ca. Fock (*Z. Krist.* **17**, (1890) 178). — Schmp. 213°. Divers (*J Chem, Soc.* **75**, (1899) 87, 95). Detoniert im Gemenge mit NaCNS beim Erhitzen heftig infolge intermediärer Bildung von Nitrohydroxylamin. Angeli (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 893). Reagiert mit NH_4Cl unter Bildung von N und NaCl. Curtius (*Ber.* **23**, (1890) 3023). CO_2 macht aus der Lsg. salpetrige Säure frei. Marie u. Marquis (*Compt. rend.* **138**, 367, 694). Weitere Reaktionen vgl. Bd. I, Nitrite. —

6 T. W. von 15° lösen 5 T. des Salzes. Divers. Die Lsg. absorbiert an der Luft langsam Sauerstoff. Die Aenderung der Dichte einer Lsg. wird durch eine der Geraden sehr nahe kommende Kurve ausgedrückt. Der Brechungskoeffizient von der Konzentration abhängig und läßt sich ausdrücken durch die Formel

$$n_D^{20} = 1.33336 + 0.0011559\ P,$$

wo P den Prozentgehalt an $NaNO_2$ bedeutet. Boguski (*J. russ. phys. Ges*

Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	Δ 1024—32
μ	102.0	104.4	107 2	109.6	110.8	113.0	11.0

Schümann (*Ber.* **33**, (1900) 532). Frühere Messungen von Roczkowsky u. N haben, vielleicht wegen Unreinheit des Materials, höhere Werte, besonders bei Verdünnungen gegeben, demgemäß $\Delta_{1024-32}$ = 13.3. — Lösl. in flüss Franklin u. Kraus (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 824). — Die Kri

sich fast gar nicht in A. von 94%. J. LANG (*Pogg.* **118**, 284; *J. B.* **1862**, 99). Sie lösen sich in warmem A. von 90%, auch fällt abs. A. die konz. wss. Lsg. nicht. HAMPE. — Die Doppelsalze des Natriumnitrits sind sehr leicht zersetzbar, daher schwierig in fester Form zu erhalten, LANG.

			HESS.	LANG.	HAMPE.
Na_2O	62.1	44.93	44.4	44.95	44.83
N_2O_3	76.1	55.07		54.94	
$NaNO_2$	138.2	100.00		99.89	

HESS (*Pogg.* **12**, 259).

K. *Salpetersaures Natrium.* — a) $NaNO_3$ — *Würfelsalpeter* oder *Rhomboidalsalpeter*. — HNO_3 vom spez. Gew. 1.36 entwickelt mit Natrium Wasserstoff, der sich an der Luft entzündet. BLOXAM (*Chem. N.* **20**, 11; *J. B.* **1869**, 253). — Bildet in der Hochebene Tarapaca mächtige Lager, RIVERO (*Ann. Min.* **6**, 596; *Schw.* **34**, 450), die, von oben nach unten Schichten folgender Ablagerungen zeigen: a) aschgrauer Sand, zum Teil durch kalkig-thoniges Bindemittel zusammengehalten. b) Sand, Basaltgeröll, Kalk usw., durch gleiches Bindemittel zu einem festen Konglomerat vereinigt (Costra); c) derber, roher Salpeter (Caliche); d) reines Kochsalz. e) Thon und Letten, auf Grundgebirge ruhend. Der Caliche ist entweder gelb oder weiß, entweder hart und kleinkristallinisch oder porös und großkristallinisch. LANGBEIN (*Wagners Jahresber.* (1871) 303). — Der Salpeter ist entstanden nach HILLIGER aus Guano, nach SCHÖNBEIN aus organischer stickstoffhaltiger Materie unter Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffs, nach BOUSSIGNAULT (*Monit. scientif* (1873) 147), aus organischen Substanzen, ohne Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffs, jedoch durch Wirkung von Bakterien; nach NÖLLNER (*J. prakt. Chem.* **102**, 459) nicht aus Guano, sondern aus Seetangen. Vgl. OCHSENIUS (*Bildung von Natronsalpeter aus Mutterlaugen*, Stuttgart 1887). Wird durch Umkristallisieren gereinigt, als *Chilisalpeter* in den Handel gebracht.

Zur weiteren Reinigung versetzt LYTE (*Chem. N.* **13**, 64; *J. B.* **1866**, 157) die sd. gesättigte Lsg. mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts an HNO_3 von 1.35 spez. Gew., rührt bis zum Erkalten, wäscht das abgeschiedene Kristallpulver mit HNO_3 von 10% und entfernt die anhängende Säure durch Erhitzen.

Der Chilisalpeter enthält als Beimengungen $NaCl, Na_2SO_4$ und $NaNO_2$, auch Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze, ferner Rubidium-, Spuren von Lithium-, seltener Caesiumsalze. DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **98**, 1545). Er enthält außer Nitriten auch NH_3, SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **84**, 227), Chlorate (u. a. BECKURTS (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 333), und Perchlorate, deren Gehalt bis 5.64% betragen kann. MÄRCKER (*C.-B.* **1898**, II, 935), der Rohsalpeter enthält Spuren Borsäure und Humus, R. WAGNER (*Tech. J. B.* **1869**, 248; *C.-B.* **1870**, 277), ferner Jod (und Brom), welches nach GRÜNEBERG (*J. prakt. Chem.* **60**, 172; *J. B.* **1853**, 337) als NaJ und $NaJO_3$, nach GUYARD (*Ber.* **7**, 1039) falls Kalium vorhanden als KJO_3, im anderen Falle als Natriumperjodat zugegen ist. Eine gelbe Färbung des Chilisalpeters rührt nach GUYARD von Kaliumchromat, eine violette von $Mn(NO_3)_2$ her.

Bestandteile	Caliche			Costra von Toco [2]
	Weißer [1]	Brauner [1]	Von Toco [2]	
$NaNO_3$	70.92	60.97	49.05—51.50	18.60
$NaJO_3$	1.90	0.73	—	—
NaJ	—	—	Spur	—
NaCl	22.39	16.85	22.08—29.95	33.80
Na_2SO_4	1.80	4.56	8.99—9.02	16.64
KCl	—	—	4.75—8.55	2.44
$MgCl_2$	—	—	0.43—1.27	1.62
$MgSO_4$	0.51	5.88	—	—
$CaSO_4$	0.87	1.31	—	—
$CaCO_3$	—	—	0.12—0.15	0.09
SiO_2, Fe_2O_3	—	—	0.90—2.80	3.00
Unlösliches	0.92	4.06	3.18—6.00	20.10
H_2O	0.99	5.64	—	—
	100.00	100.00		96.29

[1]) MACHATTIE (*Chem. N.* **31**, (1875) 263). [2]) NAHE u. OLIVIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **7**, 280).

Aeltere Analysen von LECANU (*J. Pharm.* **18**, 102), WITTSTEIN (J. HOCHSTETTER (*Ann.* **45**, 340), FORBES (*Phil. Mag.* [4] **32**, 139; *J. B.* **1866**,

(*Monit. scient.* **1868**, 980; *Techn. J. B.* **1868**, 297), R. WAGNER (*A. a. O.*); Analyse von Salpetermutterlauge: E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **96**, 134; *J. B.* **1858**, 738). Zur Frage der Gehaltsgarantie im Chilisalpeter: GILBERT (Hamburg, (J. F. RICHTER) 1893).

Rhomboeder des hexagonalen Systems mit Endkanten von 106°30′, BROOKE (*Ann. Phil.* **21**, 452), 106°36′. RAMMELSBERG (*Handbuch der krist. Chemie* 115). Härte des natürlichen Salpeters 1.5—2; spez. Gew. desselben 2.09—2.29. a : b = 1 : 0.8276. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 619). Ebenso leicht spaltbar wie Kalkspat und mit diesem isomorph, wie das Weiterwachsen von Kalkspatrhomboedern in der Lösung des salpeters. Salzes erweist. SÉNARMONT (*Compt. rend.* **38**, 105). L. MEYER (*Ber.* **4**, 53). Nach FRIEDEL (*Ber.* **5**, 482) lagert es sich auf nicht rhomboedrischen Kalkspatkristallen nicht parallel an. Starke Doppelbrechung des Lichts. — Beim Behandeln mit dem Körner und durch Druck entstehen wie beim Kalkspat Sprünge und Zwillingslamellen nach —½R. ULRICH. Mit Kaliumnitrat bildet es zwar isomorphe Mischungen, jedoch keine komplette Mischungsreihe; aus den gemischten kalten Lsgg. kristallisieren nur kaliumarme Salpeterkristalle; entweder die eine oder die andere Komponente ist nur in Bruchteilen eines Prozentes in den Kristallen enthalten, die je nach dem Vorwiegen des Natriums oder Kaliums rhombisch oder hexagonal sind. Ammoniumnitrat scheint in größerer Menge in die Natriumnitratkristalle einzugehen. RETGERS. $LiNO_3$ gibt mit $NaNO_3$ keine Mischkristalle. KRICKMEYER (*Z. physik. Chem.* **21**, 53). Aus den geschmolzenen Mischungen von KNO_3 und $NaNO_3$ setzen sich Mischkristalle ab mit einer Lücke von 24% bis etwa 85% KNO_3 Mol. bei 281°. HISSINK (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 537). —

Schmp. 310.5° PERSON, 313° SCHAFFGOTSCH, 314° BRAUN (*Pogg.* **154**, (1875) 161, 316° (korr.) CARNELLEY u. THOMSEN (*J. Chem. Soc.* **53**, 782). Im Gemisch mit KNO_3 erniedrigt sich der Schmp. mit der Menge des zugesetzten KNO_3, erreicht bei gleichen Teilen 231°, bleibt konstant bei 50—60% KNO_3 und steigt dann wieder an. CARNELLEY u. THOMSEN (vgl. S. 308). Ueber den Schmp. im Gemisch mit anderen Nitraten siehe auch SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **102**, (1857) 293); PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, (1849) 250); MAUMENÉ (*Compt. rend.* **97**, (1883) 46, 1215); CARRETH (*Journ. of phys. Chem.* **2**, (1898) 209). — Latente Schmelzwärme 62.98. PERSON. Spez. Wärme des festen Salzes bei 14—98° 0.27821 REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 129); zwischen 27 und 59° 0.2650 SCHÜLLER (*Pogg.* **136**, (1869) 235); des geschmolzenen Salzes zwischen 320 und 430° 0.413 PERSON. — Kapillaritätskonstante des geschmolzenen Salzes 8.03 QUINCKE (*Pogg.* **138**, (1869) 141). Durch Messung der Veränderung der kapillaren Zunahme mit der Temperatur ergibt sich, daß $NaNO_3$ in geschmolzenem Zustande wahrscheinlich aus 9—10 assoziierten Molekülen besteht. BOTTOMLEY (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 272). Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes 11.475×10^{-8}, Hg = 1) BRAUN (*Ann.* **154**, (1875) 161). — Gesteht beim Erkalten zu einer weißen Masse. — Spez. Gew. bei 0°: 2.26, beim Schmp. 1.878 QUINCKE, bei 350° 1.84. POINCARÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 314). 2.188 MARX, 2.20 SCHIFF, 2.2256 KARSTEN, gegen W. von 15°: 2.236 H. KOPP, gegen W. von 3°9: 2.256 H. SCHRÖDER, 2.26 FILHOL, 2.261 JOULE u. PLAYFAIR, 2.265 bei 15°: RETGERS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 597). — Spez. Brechungsvermögen 0.2208. FORSTER (*Wiedem. Ann. Beibl.* (1881) 656). Ueber Brechungsvermögen: KANONNIKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **3**, (1885) 321); LE BLANC u. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 261). — Molek. Brechungsvermögen 21.9 DOUMER (*Compt. rend.* **110**, (1890) 41); 18.99 GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 822). — Ueber Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). Ueber das Absorptionsspektrum: HARTLEY (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 67). Molekularrefraktion für D: fest, 18.93, KOHLRAUSCH, gelöst 18.99, GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **71**, 824). Weitere physikalische Konstanten: DE VRYS (*Rec. Pays-Bas* **3**, (1884) 20); FORSTER (*Wiedem. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 656); SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **45**, (1878) 6); MALLARD (*Compt. rend.* **99**, (1884) 209); BRÜGELMANN (*Ber.* **17**, (1884) 2359); GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 462) [illegible] [5] **16** (1883) 121; **23**, (1887) 385); SCHMIDT (*Monatsh.* **11** [illegible] **79**, 369); NICOL (*Ber.* **16**, (1883) 2160); SCH[illegible] **74**, (1872) 103).

[illegible] 0 Kal. THOMSEN (*Thermo-* [illegible] **13**, (1864) 10);

Scholz (*Wiedem. Ann.* **45**, (1892) 193); Tilden (*Proc. Roy. Soc.* **38**, (1885) 401). Ueber Lösungs- und Verdünnungswärme: v. Stackelberg (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 545).

Entwickelt beim Glühen zuerst Sauerstoff unter Bildung von $NaNO_2$, dann ein Gemenge von O, N und etwas Untersalpetersäure. Verpufft mit brennbaren Körpern schwächer als KNO_3. Die Mischung mit $Na_2S_2O_3$ explodiert beim Schmelzen. Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **16**, 172). — Weitere Zersetzungen vgl. Bd. I, 1, Nitrate. — Nimmt aus feuchter Luft W. auf und zerfließt nach Brandes völlig in gesättigt feuchter Luft. Zerfließt, sobald der Partialdruck des Wasserdampfes 12.3—13.5 mm übersteigt. Kortright (*Journ. of phys. Chem.* **3**, 328).

b) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Eine bei 0° konzentrierte Lsg. von $NaNO_3$ erstarrt bei —17° zu einer in der Form von dem wasserfreien Salze verschiedenen Kristallmasse, welche bei —15.7° schmilzt. Ditte (*Compt. rend.* **80**, 1164).

c) *Wässrige Lösung.* — 100 T. Wasser lösen

bei	—15.7—0°	2°	4°	8°	10°	13°	15°	18°	21°	26°
konstant	66.69	70.97	71.04	75.65	76.31	79.00	80.06	83.62	85.73	90.33

29°	36°	51°	68°
92.93	99.39	113.63	125.07

T. $NaNO_3$. Ditte (*Compt. rend.* **80**, 1164).

100 T. Wasser lösen bei

—6	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110°
68.80	72.9	80.8	87.5	94.9	102	112	122	134	148	162	180	200

$NaNO_3$ nach Mulder (*Scheikund. Verhandel.* Rotterdam **1864**, 83). S. die Bestimmungen nach Poggiale (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 469); Maumené (*Compt. rend.* **58**, 81; *J. B.* **1864**, 184); Nordenskjöld (*Pogg.* **136**, 312); Kopp (*Ann.* **34**, 260). Sehr abweichend sind Marx' Bestimmungen (*Berzel. J. B.* **10**, 137).

Für die Löslichkeit gelten die folgenden Formeln:

$$Y_{-15^0}^{64^0} = 36.0 + 0.2784\,t. \qquad Y_{64^0}^{313^0} = 58.0 + 0.1686\,t.$$

Etard (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1277; **108**, (1889) 176). Ueber Löslichkeit bei Gegenwart anderer Körper: Rüdorff (*Pogg.* **148**, (1873) 456); Mulder (*Scheikunde Verh.* Rotterdam **1864**); v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **53**, (1866) 232); Kopp (*Ann.* **34**, (1841) 260); Schiff (*Ann.* **118**, (1861) 362); Pohl (*Ber. Wien. Akad.* **6**, (1851) 600; *J. prakt. Chem.* **54**, (1852) 220); Wittstein (*Pharm. Viertelj.* **12**, (1862) 109); Engel (*Compt. rend.* **104**, (1887) 911); Gérardin (*Neues System der Chemie* [2] 50); ferner S. 308, bei $NaSO_4$, bei NaCl, usw.

Die gesättigte Lsg. siedet bei 117°5 Mulder, 118° Griffith, 119° Marx, 119°4 Maumené, 119°7 Nordenskjöld, 121° Legrand, 122 bis 123° Kremers, und enthält auf 100 T. W. 216.4 Mulder, 218.5 Marx, 213.4 Maumené, 211.4 Nordenskjöld, 224.8 Legrand, $NaNO_3$.

Siedetemp. (*S*) *der wässrigen Lösung.* (a = g $NaNO_3$ in 100 g Wasser).

S	100	102	104	106	108	110	112	114	116	118	120.
a	0	18.5	38	58	78.5	99.5	121.5	144.5	168.5	194	222.

Gerlach (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 443). —

Spez. Gew. der Lsgg. bei 20.2° und einem Gehalt von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50% $NaNO_3$
1.033	1.068	1.103	1.142	1.182	1.224	1.268	1.315	1.366	1.418

nach Schiff (*Ann.* **110**, 75). S. auch Kremers (*Pogg.* **95**, 110; **96**, 62; *J. B.* **1855**, 294), Richter (*Stöchiometrie* **3**, 164).

Spez. Gew. der Lösung bei 20.1°: Barnes u. Scott (*Journ. of phys. Chem.* 2, (1898) 536).

%$NaNO_3$	42.05	31.72	17.370	9.665
Spez. Gew.	1.3380	1.2407	1.1228	1.0656

Spez. Gew. von Lösungen, welche an $NaNO_3$ in 10

4 g	10 g
1.0276 bei 17.8°	1.0704 bei 13.9°

De Lannoy (*Z. physik. Chem.* **18**, 465). Daselbst auch sehr ausführliche Angaben über die Wärmeausdehnung dieser Lösungen. Ueber Volumveränderungen der Lösungen: Kremers (*Pogg.* **114**, 41; *J. B.* **1861**, 60). — Tabellen über Ausdehnung der Lösungen zwischen 20 und 80°, Nicol (*Phil. Mag.* [5] **23**, 385).

Wärmeausdehnungskoeffizienten der wässrigen Lösung:

Temp.	42.5 g im Lit.	85 g im Lit.	170 g im Lit.
0—5	114	204	349
5—10	169	253	372
10—15	219	291	399
15—20	266	332	427
20—25	307	365	448
25—30	346	397	470
30—35	381	427	495
35—40	416	446	507

Forch (*Wiedem. Ann.* [2] **55**, (1895) 119).

Ueber Leitfähigkeit: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* [6] (1879) **1**, 145; **26**, (1885) 161); Krannhals (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 250). — Innere Reibung einer Normallösung 1.051. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **1**, 285).

Spez. Wärme der Lsg.: in 10 Mol. H_2O 0.796; in 50 Mol. H_2O 0.918; in 200 Mol. H_2O 0.975 bei 18°. Thomsen (*Pogg.* **142**, (1871) 337). Spez. Wärme der Lsg. von 2 Mol. $NaNO_3$ auf.

Aeq. H_2O	50	100	200	zwischen 18° und 23°
Spez. Wärme	0.8692	0.9220	0.9545	
Mol. Wärme	930	1816	3599	
				zwischen 22° und 52°
Spez. Wärme	0.8712	0.9220	0.9576	
Mol. Wärme	932	1816	3610	

Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] **55**, (1876) 113). Hierüber auch Winkelmann (*Pogg.* **149**, (1873) 1 und 429); Biron (*Bull. soc. St. Petersburg* **30**, (1898) 355); Tammann (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 625. —

Für die Dampfdruckerniedrigung der Lsg. gibt Wüllner (*Pogg.* **103**, (1858) 529), die Formel: $\delta = 0.00315 f + 0.000000907 f^2$. Vgl. auch Emden (*Wiedem. Ann.* **31**, (1887) 145); Pauchon (*Compt. rend.* **89**, (1879) 752); Nicol (*Phil. Mag.* [5] **22**, (1886) 502). Dampfdruckverminderung in 1 %iger Lösung 0.380 · 7.6 Gefrierpunktserniedrigung 0.347. Raoult (*Compt. rend.* **87**, 167). 75 T. $NaNO_3$ erniedrigen beim Vermischen mit 100 T. W. von 13°2 die Temp. um 18°5. Rüdorff (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 57). Der Gefrierpunkt der Lösungen sinkt nicht proportional der gelösten Menge $NaNO_3$, sondern die Wirkung von je 1 g $NaNO_3$ auf 100 g W. ist eine mit der Konzentration der Lsg. von 0.366° (bei 6 g $NaNO_3$ auf 100 W.) bis zu 0.307° (bei 40 g auf 100 W.) abnehmende. Rüdorff (*Pogg.* **145**, 607). de Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] **23**, 366; **25**, 543). Die gesättigte Lsg. gefriert bei —17°5; dieselbe Temp. entsteht auch beim Vermischen von 50 T. $NaNO_3$ mit 100 Schnee von —1° als niedrigste, die in dieser Weise zu erhalten ist. Rüdorff (*Pogg.* **122**, 337; *J. B.* **1864**, 94). — Die Lsg. gibt im Sonnenlicht Sauerstoff ab, im Dunkeln ist sie haltbar. Laurent (*Bull. Acad. Belg.* [3] **21**, 337). — Ll. in flüss. NH_3, Franklin u. Kraus (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 829). Trockenes Natriumnitrat verschluckt kein Ammoniak, die konz. wss. Lsg. nimmt ebensoviel NH_3 auf wie ein gleiches Volum Wasser. Raoult (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 262; *C.-B.* **1873**, 771). — 1 T. $NaNO_3$ löst sich in 66 T. Salpetersäurehydrat, in 32 T. $2HNO_3,3H_2O$ bei 32°, in 4 T. dieser Säure bei 123°. C. Schultz (*Zeitschr. Chem.* [2] **5**, 531; *J. B.* **1869**, 229). Aus einer gesättigten Lösung fällt bei 0° jedes Mol. HNO_3 ein Mol. des Salzes aus, bis ca. 30 Mol. zu-
[illegible]t sind, worauf die Löslichkeit wieder ansteigt, wahrscheinlich infolge
[illegible]rer Nitrate. Engel (*Compt. rend.* **104**, 911). — 100 T. A. von
[illegible] lösen bei 26° 21.2 T. $NaNO_3$. Pohl (*Ber. Wien. Akad.* **6**,
[illegible] von 62° Tr. lösen bei 19.5° 7.4, von 93° Tr. 0.93 $NaNO_3$.
[illegible] *J. B.* **1862**, 114). Die bei 15° gesättigte Lsg. in

	10	20	30	40	60	80 Gewichtsproz.
enthält auf 100 T. A.	65.3	48.8	35.5	25.8	11.4	2.8 $NaNO_3$.

Fällung aus wäßriger Lösung durch A. oder Aceton: TAYLOR (*Journ. of phys. Chem.* **1**, 718). 100 T. Methylalkohol von 40 Gewichtsproz. lösen 32.3 $NaNO_3$. H. SCHIFF (*Ann.* **118**, 365; *J. B.* **1861**, 87).

			LONGCHAMP.	WENZEL	RICHTER.
Na_2O	62.1	36.48	36.75	37.5	37.9
N_2O_5	108.1	63.52	63.25	62.5	62.1
$NaNO_3$	170.2	100.00	100.00	100.0	100.0

$NaNO_3$ mit KNO_3. — Während KNO_3 bei 339° (338°, SCHAFFGOTSCH), $NaNO_3$ bei 310°5 (313° SCHAFFGOTSCH) schmilzt, zeigt die zusammengeschmolzene und wieder erstarrte Mischung gleicher Moleküle beider Salze (54.3 % KNO_3 enthaltend) den konstanten Schmelzp. 219.8, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 27, 250; *J. B.* **1847** u. **1848**, 79; **1849**, 33), 226°, SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **102**, 293 u. 644; *J. B.* **1857**, 18). Beim Erkalten gibt sie unterhalb des Erstarrungspunktes plötzlich Wärme ab. PERSON (vgl. S. 305). Mischungen beider Salze, welche in 100 T.

10	20	30	40	50	60	70	80	90

T. Kaliumnitrat enthalten, schmelzen nach SCHAFFGOTSCH bei

298	281	262	244	229	230	250	280	311°.

Beim Mischen gleich konz. Lsgg. beider Salze tritt eine Temperaturerhöhung ein. WINKELMANN (*Pogg.* **149**, 492). Aus der Lsg. von 1 T. KNO_3 in 3 T. kochendem W. schießen bei langsamem Abkühlen lange seidenglänzende, sternförmig, gruppierte Nadeln eines Doppelsalzes an. LOOSE (*Pharm. Centr.* **1837**, 505; *Berzel. J. B.* **18**, 170). Aus einer gesättigten Lsg. von KNO_3 sondern sich beim Eintragen von $NaNO_3$ sogleich Nadeln von KNO_3 ab, welche sich wieder lösen, noch bevor die vorübergehend kälter gewordene Lsg. die Anfangstemp. erreicht hat. Wird W. gesättigt, 1. mit KNO_3 bei 18°1, MULDER; 2. bei 18°1 zuerst mit KNO_3, dann mit $NaNO_3$, KARSTEN; 3. bei 18°1 mit $NaNO_3$, MULDER; 4. bei 18°75 mit KNO_3, MULDER; 5. bei 18°75 zuerst mit $NaNO_3$, dann mit KNO_3, KARSTEN; 6. bei ders. Temp. mit $NaNO_3$, MULDER; 7. zugleich mit beiden Salzen bei 18°75, KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin **1843**, 96); 8., 9. und 10. zugleich mit beiden Salzen bei 14 und 15°, v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **98**, 150; *J. B.* **1866**, 58), bei 15°6, wo eine Lsg. von 1.478 spez. Gew. entsteht. PAGE u. KNIGHTLEY (*Chem. Soc. J.* [2] **10**, 566), so enthalten die Lsgg. auf 100 T. Wasser:

<table>
<tr><th></th><th>1.</th><th>2.</th><th>3.</th><th>4.</th><th>5.</th><th>6.</th><th>7.</th><th>8.</th><th>9.</th><th>10.</th></tr>
<tr><td>KNO_3</td><td>29.2</td><td>29.45</td><td>—</td><td>29.9</td><td>35.79</td><td>—</td><td rowspan="2">134.38</td><td rowspan="2">109.1</td><td rowspan="2">113.4</td><td>34.53</td></tr>
<tr><td>$NaNO_3$</td><td>—</td><td>89.53</td><td>86.2</td><td>—</td><td>88.00</td><td>86.6</td><td>91.16</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td>118.98</td><td></td><td></td><td>123.79</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>125.69</td></tr>
</table>

$NaNO_3$ mit NH_4NO_3. — Beim Vermischen gleich konzentrierter Lösungen beider Salze tritt Temperaturerniedrigung ein. A. WINKELMANN. — In der gesättigten Lsg. von $NaNO_3$ läßt sich NH_4NO_3 nur unter gleichzeitiger Abscheidung von $NaNO_3$ auflösen, dagegen nimmt gesättigtes NH_4NO_3 das $NaNO_3$ anfangs klar auf, und läßt erst nach einigen Stunden Kristalle von NH_4NO_3 ausfallen. KARSTEN (*Philos. der Chem.* **1843**, 92). 100 T. W. (bei 2 mit einem Ueberschuß beider Salze erwärmt und auf 16° abgekühlt) lösen bei 16°:

	MULDER.	RÜDORFF.	MULDER.
	1.	2.	3.
NH_4NO_3	166	162.9	—
$NaNO_3$	—	77.1	84,7

RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 465). MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 81 u. 95). — Ueber wechselseitige Umsetzung mit NH_4Cl: MEYERHOFFER (*Monatsh. Chem.* **17**, 13).

Die wss. Lsg. zersetzt sich durch doppelte Umsetzung mit KCl, LONGCHAMP (S. 31), mit K_2CO_3 und mit K_2SO_4, MORVEAU. —

L. $NaNO_3,Na_2O_2,8H_2O$. — Aus alkalischer Natriumnitratlösung und H_2O_2, durch Fällen der bei 50° bis zur beginnenden Kristallisation eingedampften Lsg. mit Alkohol. Kristallinisch. Sehr leicht spaltbare Doppelverbindung, wie aus der Lösungswärme, — 18.720 Kal., geschlossen werden muß. TANATAR (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 256).

Natrium und Schwefel.

Schwefelnatrium bildet sich beim Erwärmen von Na mit Schwefel, H. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, auch bei gewöhnlicher Temp., WINKELBLECH, unter

lebhafter Feuererscheinung. Es entsteht beim Betropfen von Na mit konz. H_2SO_4, CS_2 oder Senföl unter Feuererscheinung, beim Erhitzen von Na mit organischen oder anorganischen Schwefelverbindungen. Bunsen (*Ann.* **138**, 257; *J. B.* **1866**, 766), Schönn (*Z. anal. Chem.* 8, 398). S. auch Kalium und Schwefel (S. 38). Beim Erhitzen von Schwefel mit Na_2CO_3 auf 275°, Fordos u. Gélis, beim Schmelzen von NaOH mit CaS, Kynaston, beim Einwirken von H_2S auf schmelzendes NaCl, Kingzett, bei der Reduktion von Na_2SO_4 u. a. Verbb. wird Natriumsulfid erzeugt.

A. *Einfach-Schwefelnatrium, Natriummonosulfid.* Na_2S. a) *Wasserfrei.* — 1. Man glüht Na_2SO_4 mit Kohle, Berthier, wozu auf 100 T. Na_2SO_4 mindestens gegen 20 T. Kohle erforderlich sind, löst die fleischrote durchscheinende, oder durch überschüssige Kohle schwarze M. in wenig kochendem W. und läßt das Filtrat erkalten, wobei $Na_2S,9H_2O$ anschießt. Aus diesem wird nach Priwoznik (*Ann.* **164**, 69) durch Digerieren mit Kupfer und Verdampfen der farblosen Lsg. im Wasserstoffstrome Na_2S als farblose alkalisch reagierende und sehr hygroskopische M. erhalten. W. Gibbs (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [2] **44**, 213; *C.-B.* **1870**, 62) reinigt die Kristalle durch Umkristallisieren aus A. von 90 %.

Für technische Zwecke glüht man 25 T. Na_2SO_4, 75 $BaSO_4$, 10 Holzkohle und 15 gesiebte Steinkohle, bis eine Probe an W. Baryt abgibt, läßt die kaum zusammengesinterte M. in Blechkästen erkalten, laugt mit kochendem W. aus und befreit die Lsg. durch Fällen mit Na_2SO_4 vom BaS. Hierbei dient das $BaSO_4$ dazu, das Schmelzen der M. zu verhindern und sie porös zu erhalten. F. Jean (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 493; *J. B.* **1869**, 1037). Die Reaktion geht besonders schnell und glatt von statten, wenn Na_2SO_4 und Kohle bereits in glühendem Zustande zusammengebracht werden. Weldon (*Ber.* **10**, 1976; *Ber.* **11**, 265; *C.-B.* **1878**, 109). Ein Zusatz von 30 % NaCl zu der Reduktionsschmelze schützt das Mauerwerk des Ofens und macht das Produkt haltbarer. Gossage (*D.R.-P.* 47607). Ein durchaus widerstandsfähiges Material für die Reduktionsgefäße besteht aus einer stark komprimierten Mischung von Koks- und Graphitpulver. Magnesia zeigt gleichfalls bedeutende Widerstandsfähigkeit. Weldon. Peitzsch empfiehlt (*D. R.-P.* 80929) die Reduktion nicht in Oefen, sondern in eisernen Schiffchen vorzunehmen, bei einer Temp., welche den Schmp. des Sulfides nicht übersteigt. — 2. Man läßt zu geschmolzenem und ziemlich hoch erhitztem NaCl geschmolzenen Schwefel zufließen; Nebenprodukt Chlorschwefel. Bémelmans (*D. R.-P.* 49628). — 3. Man sättigt Natronlauge zur Hälfte mit H_2S verdunstet und kühlt die farblose Lösung bei Abschluß von Luft ab. Vauquelin. Berzelius. — 4. Man leitet H_2S über grob zerstoßenes NaOH, wodurch unter einer 100° übersteigenden Wärmeentwicklung fleischrotes Na_2S erzeugt wird. Kircher (*Ann.* **31**, 339). Schwefelkohlenstoffdampf wirkt erst bei lebhafter Rotglut energisch auf Na_2SO_4 ein; das entstehende Produkt ist jedoch nicht einheitlich, es enthält auf 2 At. Na ca. 1 ½ At. S und daneben infolge Korrosion des Gefäßes Kieselsäure. Lösungswärme desselben 5.5 Kal. Sabatier (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 66. — 5. Durch Umsetzung von Na_2SO_4 mit BaS. Esop (*Z. angew. Chem.* **1889**, 284). — 6. *Aus Natriummetall und Schwefel.* a) Die heftige beim Zusammenreiben von Na und S im Mörser vor sich gehende Reaktion kann durch Beimengung von NaCl gemäßigt werden. Rosenfeld (*Ber.* **24**, (1891) 1658). — Kocht man metallisches Na mit in Toluol oder Naphtalin gelöstem S, so erhält man eine voluminöse M., welche bei Gegenwart von genügend S die Zusammensetzung Na_2S_3 bis Na_2S_4 besitzt. Locke u. Austell (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 592). — b) Man löst die berechnete Menge Schwefel in einer Lösung von Na in flüssigem NH_3 und verdunstet das überschüssige NH_3. Hugot (*Compt. rend.* **129**, 388). — 6. Man entwässert das Sulfid mit 9 Mol. Wasser im Sandbade unter lebhaftem Durchleiten von H. Die Kristalle schmelzen, werden dann rötlich und erstarren zu einer fleischfarbenen M., welche beim Erkalten ganz weiß wird, etwas porös, aber sehr hart und außerordentlich hygroskopisch ist. Enthält so immer etwas Kieselsäure (aus dem Glase) und Polysulfid. Sabatier (*Ann. Chim. Phys.* [5] (1881) 15. — Zur Darstellung von *kristallisiertem* Na_2S erhitzt man

amorphe zwei Minuten lang im elektrischen Ofen mit 900 Amp. und 50 Volt, im Kohlenschiffchen oder eine Mischung von 1 Mol. Na_2SO_4 mit 4 At. C vier bis fünf Minuten unter gleichen Bedingungen. Greift dabei das Kohleschiffchen an. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 516).

Na_2S greift beim Schmelzen das Glas an und färbt sich gelb. BERZELIUS. Es wird an der Luft durch partielle Umwandlung in Natriumpolysulfid gelb, aber dann in der Hitze wieder weiß. J. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 106). Es wird nicht durch Glühen mit Aetzkalk zersetzt, aber ein Gemenge von gleichen Mol. Na_2S und $CaCO_3$ bildet beim Rotglühen unlösliches CaS und Na_2CO_3. DUBRUNFAUT (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 346). SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, 412; *J. B.* **1864**, 766). Verhalten gegen $NaNO_3$ vgl. Bd. I, 1. Es absorbiert im zweischenkligen zugeschmolzenen Glasrohre reichliche Mengen flüssiges NH_3, erzeugt eine bei viel überschüssigem NH_3 orangegelbe Verbindung und löst sich teilweise. Bei der Resorption des NH_3 durch Erkalten des einen Schenkels wird die M. weiß, bleibt aber noch ammoniakhaltig, beim Erwärmen oder beim Kochen mit W. wird Ammoniumsulfid gebildet. WEYL (*Pogg.* **123**, 362).

		SABATIER
S	41.0	39.5
2Na	59.0	57.0
Na_2S	100.0	96.5

b) *Mit 4.5 Mol. H_2O.* — Bildet sich aus dem Salz mit 9 Mol. H_2O im Vakuum über H_2SO_4. Weiße M., welche die ursprüngliche Form beibehält. Lösungswärme bei 17° —2.5 Kal. SABATIER.

		SABATIER.
S	20.1	20.2
2Na	28.9	28.82
$4.5H_2O$	51.0	
$Na_2S,4.5H_2O$	100.0	

c) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Wurde von LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, (1884) 46) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Natriumsulfophosphit erhalten. — 1. Leitet man H_2S in konz. Natronlauge, so bildet sich ein dicker Kristallbrei von dünnen prismatischen Nadeln, anscheinend dieser Verbindung, welche sich dann rasch in Quadratoktaeder von d) umwandelt. Dieselben Nadeln erscheinen, nachdem d) auskristallisiert ist, bei längerem Stehen und können dann isoliert werden. FINGER (*Pogg.* **128**, 635; *J. B.* **1866**, 155). — 2. Man läßt eine heiß gesättigte Lsg. des Hydrates mit 9 H_2O abkühlen. SABATIER. — 3. Man löst im Wasserstoffstrom NaOH in der vierfachen Menge A., teilt die Lsg. in zwei Hälften und sättigt die eine mit gasförm. H_2S. Anfangs sich reichlich ausscheidende Kristalle gehen bei weiterem Einleiten von H_2S wieder in Lösung. Man setzt sodann die andere Hälfte der alkoholischen NaOH-Lsg. hinzu, wobei sich bei gutem Luftabschluß das Natriummonosulfid als weißer, kleinkristallinischer Körper abscheidet, welcher sich beim Erhitzen im Wasserbade auf 90° löst und bei langsamem Erkalten in langen prismatischen Kristallen wieder anschießt. Durch wiederholtes Auflösen zu reinigen, da sich hierbei die Verunreinigungen zu Boden setzen. Wird zwischen Fließpapier, dann kurze Zeit über konz. H_2SO_4 getrocknet. BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 335). — Farblose durchsichtige und stark glänzende rhombische nadelförmige Kristalle. Sie sind umschlossen von ∞P, ∞P$\breve{\infty}$ und P$\breve{\infty}$, zu Messungen zu klein. Verwittert an der Luft weniger rasch als d). Löst sich leicht in W. und geht beim Umkristallisieren aus A. in d) über. FINGER. — Wird wasserhaltig schon in der Kälte von CO_2 vollständig zersetzt. Verliert über konz. H_2SO_4 ungefähr 2 Mol., bei 100° 3 Mol., (32.5 %) bei

120° alles Kristallwasser, schmilzt bei dieser Temp. Nimmt entwässert wieder viel W. auf, nach 48 Stunden 152.7 %. BÖTTGER.

		BÖTTGER.	SABATIER.
2Na	27.4	26.5	26.5
S	19.0	18.5	18.5
$5H_2O$	53.6	—	—
$Na_2S,5H_2O$	100.0		

FINGER fand 24.12 Na, 17.25 S und nahm daher die Formel $Na_2S,6H_2O$ (Rechn. 24.76 Na, 17.24 S) an. Seine Analysen waren jedoch mit nur 50 mg Substanz angestellt und gewähren somit wenig Sicherheit. SCHÖNE hatte bereits 5 Mol W. vermutet.

d) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Vgl. bei a). Sodarückstände, Na_2SO_4 und Rohsodaschmelze werden unter Einpressen von Dampf erhitzt. Dabei vollzieht sich die Reaktion $2CaS + Na_2SO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + CaSO_4 + 2Na_2S$. Die abgezogene Natriumsulfidlösung wird auf 32° B. verdampft, wobei sich alle fremden Salze ausscheiden und beim Erkalten $Na_2S,9H_2O$ kristallisiert. Statt Na_2SO_4 kann man auch die äquivalente Menge Rohsodaschmelze verwenden. WELDON (*J. Soc. Chem. Ind.* **1**, 429); HELBIG (*Ber.* **16**, 95). Zur Reinigung des Handelsproduktes löst man dasselbe in wenig h. W., wobei Thiosulfat zurückbleibt; beim Erkalten kristallisiert es rein wieder aus. SABATIER. — Große, durchsichtige, farblose oder schwach rötliche tetragonale Kristalle. P(o), 2P∞ (d), ∞P (p). — o : o Endkanten = *110°0′; Seitenkante *108°15′; o : p = *144°15′; o : d = *141 bis 142°; p : d = *129°30′. RAMMELSBERG. L'HERMINA (*J. polytechn.* **11**, 337). BLOXAM (*J. Chem. Soc.* 77, (1900) 753), beobachtete bei rascher Kristallisation nach Impfung radiale Massen, welche sich unter der Mutterlauge in die gewöhnliche oktaedrische Form umlagerten. Dieselben hatten das Aussehen der oben beschriebenen niederen Hydrate, enthielten jedoch gleichfalls 9 Mol. Wasser. — Spez. Gew. (dieser Kristalle oder von Na_2S? KRAUT) 2.471. FILHOL. Schmeckt zuerst hepatisch, dann ätzend alkalisch und sehr bitter. Rötet Curcuma. BERZELIUS. In einer Retorte geschmolzen, verwandeln sich die Kristalle unter Entwicklung von W. in trocknes Na_2S. Sie werden nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **128**, 172; *J. B.* **1866**, 155) und FINGER an der Luft matt, nach BERZELIUS feucht ohne zu zerfließen und verwandeln sich in Na_2SO_4. — Die gepulverten Kristalle werden durch CO_2 sehr rasch zersetzt; bei Anwendung der durch Glühen von Na_2SO_4 mit Kohle und Auslaugen erhaltenen Flüssigkeit bleibt Natriumpolysulfid, durch CO_2 nur unvollständig zersetzbar, in Lösung. A. STROMEYER (*Ann.* **107**, 372).

			KIRCHER.	RAMMELSBERG.	BLOXAM.	SABATIER.
2Na	46.1	19.19	19.30	18,77	18.92	19.5
S	32.1	13.36	13.85	13.81	13.02	13.6
$9H_2O$	162	67.45	67.10			
$Na_2S,9H_2O$	240.2	100.00	100.25			

e) *Wässrige Lösung.* — Die Kristalle d) lösen sich leicht in W., wobei die Temp. der Lsg. von 22° auf —6.1° sinkt. FINGER. Die wss. Lsg. verwandelt sich an der Luft zur Hälfte in $Na_2S_2O_3$, zur Hälfte in Na_2CO_3. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 441). — In der Wärme entwickelt die Lsg. H_2S. DE CLERMONT u. FROMMEL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 204). Eine Lsg. von 17.459 g Na_2S, $9H_2O$ in 69.84 g W. gab beim Durchleiten eines Wasserstoffstroms in der Kälte keinen H_2S ab, bei 25 Minuten langem Durchleiten in der Siedehitze nur 0.011 g. BLOXAM. — Da die Lsg. wohl durch Luft, nicht aber durch Licht zersetzt wird, so kann man dieselbe unverändert aufbewahren, wenn man sie mit einer Schicht von Olivenöl bedeckt. PROTHIÈRE u. REVAUD (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, 484). — Die Lsg. von 1 Na_2S in 18 H_2O löst 3.6 Mol. Schwefel. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 67). Mit $(NH_4)_2CO_3$ bildet sie Na_2CO_3 und NH_4SH, wird durch ner Temp. oder Konz. zersetzt, J. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] kelt mit $NaHCO_3$ H_2S, STROMEYER; auch $Al(OH)_3$ entwickelt

H_2S und löst sich zu Natriumaluminat. WAGNER. Cu_2O erzeugt NaOH, CuO auch $Na_2S_2O_3$; auch Spateisenstein, HABICH, und rascher $Fe(OH)_3$, OTTO, entziehen den Schwefel. Andere Verhältnisse s. K_2S (S. 40). Die Lsg. greift Eisen an, indem sie dasselbe an der Oberfläche schwarzt färbt. LUNGE (*Dingl.* **261**, 131). Bei der Oxydation mit KNO_3 entsteht nur Na_2SO_3, ev. bei höherer Temp. Na_2SO_4. LUNGE (*Chem. Ind.* **6**, 298; *C.-B.* **1883**, 824). $KMnO_4$ oxydiert in der Kälte zu Sulfat, Trithionat und Schwefel, in der Hitze entsteht nur Sulfat. HÖNIG u. ZATZEK (*Ber. Wien. Akad.* **88**, II 535). — Bei der Elektrolyse entsteht zuerst Thiosulfat, schließlich wird alles in Sulfat verwandelt. DURKEE (*J. Amer. Chem. Soc.* **18**, 525); nach SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, 99), findet eine intermediäre Bildung von Thiosulfat nicht statt. — Die Kristalle d) lösen sich in A. weniger reichlich als in W. und werden daher aus der konz. wss. Lsg. durch A. zum Teil gefällt. BERZELIUS (*Pogg.* **6**, 437).

Thermische Daten: Bildungswärme $Na_2 + S(fest) = Na_2S$ (Lsg.) + 51.6 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 15); ähnlich die älteren Werte von THOMSEN (52.0 Kal.) und von FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **96**, 839) (51.60 Kal.); $Na_2 + S(fest) = Na_2S(fest) + 44.1$ Kal. SABATIER 44.2 Kal. FILHOL u. SENDERENS. Hydratationswärme:

		Wasser flüssig	Wasser fest	
				pro H_2O
Na_2S (wasserfrei)	$+ 4.5H_2O$	$= Na_2S + 10.0$ Kal.	+ 6.8 Kal.	+ 1.54 Kal.
Na_2S „	$+ 5H_2O$	$= Na_2S + 10.8$ „	+ 7.23 „	+ 1.44 „
Na_2S „	$+ 9H_2O$	$= Na_2S + 15.86$ „	+ 9.43 „	+ 1.04 „
$Na_2S,4.5H_2O$	$+ 0.5H_2O$	$= Na_2S + 0.8$ „	+ 0.43 „	+ 0.86 „
$Na_2S,5H_2O$	$+ 4H_2O$	$= Na_2S + 5.06$ „	+ 2.20 „	+ 0.55 „

SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 15).

Lösungswärme von Na_2S bei 14.5° 7.5 Kal. Reaktionswärme mit HCl 9.9 Kal. Lösungswärme von $Na_2S,5H_2O$ bei 17° —3.3 Kal.; von $Na_2S.9H_2O$ bis 13° —8.38 Kal. Reaktionswärme mit HCl 10.08 Kal. SABATIER. Die Verdünnungswärme wird von 120 H_2O an unbedeutend, SABATIER, in stark verdünnter Lösung existiert nur NaSH, SABATIER, THOMSON (*Pogg.* **140**, (1870). Die Bildungswärme aus NaOH(Lsg.) und H_2S(Gas) variiert daher sehr je nach Konzentration. SABATIER. Neutralisationswärme H_2S(Lsg.) und 2NaOH(Lsg.) + 7.802 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 263).

B. Na_4S_3. — vgl. Na_2S, Darstellungsweise 4.

C. *Zweifach Schwefelnatrium, Natriumdisulfid.* $Na_2S_2,5H_2O$. — Man löst durch Erwärmen auf dem Wasserbade in der alkoholischen Lsg. von $Na_2S,5H_2O$ (s. d.) die erforderliche Menge Schwefel auf. Die dunkelbraune Lsg. wird beim Erkalten heller; sie kristallisiert dabei in schwefelgelben, strahligen Drusen; über konz. H_2SO_4 nicht verwitternd, verliert bei 45° einen Teil seines Kristallwassers, bei 100° 30.6 % d. h. 3 Mol., und schmilzt dabei zu einer rotbraunen Masse. BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 338).

Bildungswärme: $Na_2 + S_{2\,fest} = Na_2S_{2\,Lsg.} + 104.200$ Kal. $Na_2S_{Lsg.} + S_{fest} = Na_2S_{2\,Lsg.} + 1.400$ Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **90**, 1557; **91**, 51). Lösungswärme bei 12° 17.95 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 68).

		BÖTTGER.
2Na	23.0	23.3
2S	32.0	32.2
$5H_2O$	45.0	—
$Na_2S_2,5H_2O$	100.0	

D. *Dreifach-Schwefelnatrium, Natriumtrisulfid.* Na_2S_3. — a) *Wasserfrei.* 100 T. Na_2CO_3, bei dunkler Rotglut mit überschüssigem Schwefel im Kohlendioxydstrom geschmolzen, geben 135.1 T. eines aus Na_2S_3 und Na_2SO_4

bestehenden Rückstandes. Rechn. für $3Na_2S_3,Na_2SO_4$ = 134.0. SCHÖNE (*Dissertation*, Berlin **1867**, 15; *J. B.* **1867**, 190). S. auch E. und Natriumsulfokarbonat, ferner Na_2S, Bildungsweise 5a. Bildungswärme: $Na_2 + S_{3\,fest} = Na_2S_{3\,Lös.}$ + 106.400 Kal. $Na_2S_{Lsg.} + S_{2\,fest} = Na_2S_{3\,Lsg.}$ + 3.200 Kal. Lösungswärme bei 12° 17.0 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 69).

b) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man verwandelt 149 g einer 7.6 % NaOH enthaltenden alkoholischen Lsg. in Natriummonosulfid, (s. d.), fügt 14.3 g Schwefel hinzu und erwärmt im Wasserbade unter gutem Luftabschluß auf 90°. Scheidet sich beim Abkühlen auf —10° in konzentrisch gruppierten goldgelben Kristallen aus. Hält sich längere Zeit an der Luft unverändert, verwittert später auch im geschlossenen Glase und verändert dabei seine Farbe. Schmilzt bei 100° zu einer leberbraunen M. und verliert dabei 17.7 % W., d. h. 2 Mol. BÖTTGER.

		BÖTTGER.
2Na	23.4	23.5
3S	48.9	49.8
$3H_2O$	27.7	26.6
$Na_2S_3,3H_2O$	100.0	99.9

E. *Vierfach-Schwefelnatrium, Natriumtetrasulfid.* Na_2S_4. — a. *Wasserfrei.* Bei VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* [2] **6**, (1817) 32) gingen beim Schmelzen von Na_2CO_3 mit gleichviel Schwefel von 100 T. Schwefel 95 T. in die Verbindung über (Rechn. für Na_2S_4 98 T.). Die Schmelze löste sich in wasserfreiem A. bis auf das beigemengte Na_2SO_4, aus der Lsg. wurden teils gelbe undurchsichtige Nadelbüschel, teils gelbe durchsichtige Würfel erhalten. — Man erhitzt in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre Na_2S mit überschüssigem Schwefel. Rot, durchsichtig, zerbrechlich, sehr hygroskopisch und oxydabel, bedeckt sich an der Luft mit einer Schicht von S und $Na_2S_2O_3$. Lösungswärme in 600 H_2O bei 16.5° : 4.9 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 66). Bildungswärme: $Na_2 + S_{4\,fest} = Na_2S_{4\,Lsg.}$ = 108.200 Kal. $Na_2 + S_{4\,fest} = Na_2S_{4\,wasserfrei}$ + 98.400 Kal. $Na_2S_{wasserfrei} + S_{3\,fest} = Na_2S_{4\,wasserfrei}$ + 10.200 Kal. $Na_2S_{Lsg.} + S_{3\,fest} = Na_2S_{4\,Lsg.}$ + 5.000 Kal. SABATIER (*Compt. rend.* **90**, 1557; **91**, 51). Lösungswärme bei 12° 16.1 Kal. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 69), (ähnliche Werte auch FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **96**, 839).

		SABATIER.
2Na	26.4	25.6
S (als H_2S)	18.3	16.9
3S	55.1	55.3
Na_2S_4	99.8	97.8

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Entwässern von c) bei 100—120°. SCHÖNE.

c) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Die durch kurzes Kochen von Na_2S mit überschüssigem Schwefel bereitete Lsg., im Vakuum zum Sirup verdunstet und mit abs. A. gemischt, scheidet beim Stehen in der Kälte hellgelbe, aus glänzenden Kristallblättern bestehende Warzen aus, welche man mit abs. A. und Ae wäscht und unter letzterem bewahrt. — Schmilzt bei 25° zu einem dunkelroten klaren Sirup. Verliert bei 100 bis 120° 4 Mol. W., der Rückstand schmilzt bei höherer Temp. unter Abgabe von W. und H_2S. Beim Glühen entweichen aus der schmelzenden M. Schwefel und H_2S, es bleibt eine zähe schwarze, beim Abkühlen starr und gelblichrot werdende M., welche Na_2SO_4 und Natriumpolysulfid enthält. — Sehr hygroskopisch, löst sich leicht unter Wärmeabsorption in W., schwierig in abs. A., durch Ae. fällbar. SCHÖNE.

			SCHÖNE.
2Na	46.1	16.32	15.70
4S	128.3	45.43	44.50
$6H_2O$	108	38.25	
$Na_2S_4,6H_2O$	282.4	100.00	

d) *Mit 8 Mol. H_2O.* — 207 g einer alkoholischen, 7.9 % Natrium enthaltenden Lsg. von NaOH werden in Natriummonosulfidlösung verwandelt und unter Erwärmen im Wasserbade mit 33.9 g Schwefel digeriert. Die Lsg., welche in der Kälte hellrot ist, scheidet bei —23° noch keine Kristalle ab; sie wird bis zur Hälfte konzentriert und auf —15° abgekühlt. Orangerote, konzentrisch gruppierte Kristalle, sehr leicht über konz. H_2SO_4 verwitternd, verlieren schon bei 40° einen Teil ihres Kristallwassers. Bei 100° im Wasserstoffstrom erhitzt, entweicht kein Schwefel, wohl aber zum Teil bei höherer Temp. als H_2S. BÖTTGER (*Ann.* **223**, (1884) 338).

		BÖTTGER.
2Na	14.4	14.2
4S	40.2	39.7
$8H_2O$	45.4	46.0
$Na_2S_4,8H_2O$	100.0	99.9

F. $Na_4S_9,14H_2O$. — 100 g einer 20.6 %igen Lsg. von NaSH wurde mit 41.2 g Schwefel erhitzt, wobei der Schwefel in Lsg. ging. Die filtrierte Lsg. wurde im H_2S-Strome durch Erhitzen konzentriert und auf —22° abgekühlt. Kristalle. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 766).

		BLOXAM.
4Na	14.55	14.64
9S	45.56	45.18
$14H_2O$	39.89	40.18
$Na_4S_9,14H_2O$	100.00	100.00

Polysulfidschwefel: 34.71 (Rechn. 35.44).

SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 67) vermochte in einer Lösung von $1Na_2S$ in $18H_2O$ nur 3.6 Mol. Schwefel aufzulösen, also entsprechend einer Verbindung $Na_2S_{4.6}$. — Beim Mischen der Lsg. verschiedener Polysulfidstufen findet keine Wärmetönung statt. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 68). JONES erhielt auf ähnliche Weise wie SABATIER, sowie auch durch Eintragen von metallischem Na in geschmolzenen Schwefel zuweilen auch viel höher sulfurierte Körper (bis $Na_2S_{7.34}$, in welchen er jedoch unverbundenen Schwefel nachwies. JONES (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 461). — Nach KÜSTER u. HEBERLEIN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 53) ist die Löslichkeit des S in einer Lsg. von Na_2S stark abhängig von der Verdünnung der letzteren und zwar am größten in $^1/_{16}$ n. Lsg., wo die Zusammensetzung der Lsg. der Formel $Na_2S_{5.24}$ entspricht; sie ist zwischen 0° und 50° von der Temp. fast unabhängig, bei steigender Temp. wird sie etwas geringer. Von den Polysulfiden zeichnet sich besonders das Tetrasulfid durch Beständigkeit aus, während zwischen den übrigen in Lsg. komplizierte Gleichgewichte bestehen. Die starke Hydrolyse der Sulfide und Polysulfide geht mit steigendem Schwefelgehalt der Lsg. zurück. Auch elektrische Messungen ergaben, daß der Schwefel in den Polysulfiden bis zur Bildung des Tetrasulfides ungleich fester gebunden ist, als der weiterhin aufgenommene. Der Auflösungsvorgang von S in Na_2S kann durch Potentialmessung bis zur Sättigung messend verfolgt werden. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 431). Daselbst auch über die Potentiale verschiedener Elektroden in Sulfidlösungen und über die Konzentrationen der Schwefelionen und des freien Schwefels in solchen Lsgg. KÜSTER u. HEBERLEIN betrachten die Polysulfide als Salze komplexer Schwefel-Schwefelwasserstoffsäuren H_2S,S_x.

G. ***Fünffach Schwefelnatrium, Natriumpentasulfid.*** Na_2S_5. — a) ***Wasserfrei.*** Man löst überschüssigen Schwefel in der Lsg. von metallischem Na in flüssigem NH_3. Die entstehende rote Lsg. wird bei —79° noch nicht fest. Nach dem Verdunsten des NH_3 hinterbleibt Na_2S_5, welches schwierig von beigemischtem S zu trennen ist, da beide in NH_3 lösl. sind. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, 388).

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Aus der durch Kochen von Na_2S mit Schwefel bereiteten und zum Sirup eingeengten Lsg., welche beim Vermischen mit Alkohol E c) liefert, scheiden sich in der Kälte im Vakuum schöne große Nieren, vielleicht ein Gemenge von E mit Schwefel aus. SCHÖNE.

			SCHÖNE.
2Na	46.1	14.66	14.8
5S	160.4	51.01	49.4
$6H_2O$	108	34.33	
$Na_2S_5,6H_2O$	314.5	100.00	

c) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man löst unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 183 g einer 8.2 % Natrium enthaltenden, in Monosulfid (s. d.) verwandelten alkoholischen Na_2S-Lsg. 42.0 g Schwefel. In der Winterkälte scheidet sich nach einigen Tagen Natriumtetrasulfid ab, dessen Mutterlauge auf die Hälfte konzentriert und auf etwa —5° abgekühlt wird. Dunkelorangegelbe Kristalle, welche bereits bei 100° im Wasserstoffstrom einen Teil des Schwefels verlieren und sich bei höherer Temp. unter Entwicklung von H_2S vollständig zersetzen. BÖTTGER. Vermag überschüssigen Schwefel aufzulösen, welcher beim Erkalten in kleinen Kristallen wieder auskristallisiert. BERZELIUS (*Pogg.* **131**, 404); BÖTTGER.

		BÖTTGER.
2Na	13.1	12.8
5S	45.7	45.3
$8H_2O$	41.2	41.6
$Na_2S_5,8H_2O$	100.00	99.7

Verhält sich in Lsg., gekocht mit $Pb(OH)_2$, wie ein Gemisch von Na_2S und S, indem PbS und $Na_2S_2O_3$ entsteht. In erster Phase bildet sich PbS, NaOH und S, welche beiden letzteren dann Thiosulfat ergeben. BÖTTGER. Die konz. Lsg. leitet gut die Elektrizität, wobei der S zum positiven, das Na zum negativen Pol wandert, und die Flüssigkeit unter allmählicher Entfärbung in eine Lsg. von Na_2S übergeht. Nach Eintritt der vollständigen Entfärbung beginnt H und O-Entwicklung an den Polen, es scheidet sich auf der Elektrode rasch Schwefel aus, worauf eine Entwicklung von H_2S einsetzt. BUFF (*Ann. Suppl.* **4**, 257; *J. B.* **1866**, 83).

H. *Natriumhydrosulfid, Natriumsulfhydrat, Schwefelwasserstoffnatrium.* NaSH. — a) *Wasserfreies.* 1. Natrium, im Schwefelwasserstoffgase erhitzt, nimmt unter Feuererscheinung den Schwefel aus soviel Vol. H_2S auf, als das Na Wasserstoff mit W. entwickelt haben würde; außerdem absorbiert es noch $^1/_3$ von diesem Volum unzersetzten H_2S. Die Verbindung entwickelt mit verdünnten Säuren $^4/_3$ soviel H_2S, als das angewandte Na Wasserstoffgas entwickelt haben würde. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Demnach bestände die Verbindung aus 3 At. Na auf 2 S u. 1 H. — 2. Man sättigt unter Durchleiten von H eine Lsg. von $Na_2S,9H_2O$ mit luftfreiem H_2S und verdampft im Gasstrom auf dem Sandbade bis eine feste M. hinterbleibt. SABATIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, (1881) 21). BLOXAM erhielt aus einer so dargestellten Lsg., welche auf 1 Vol. des Salzes 4 Vol. W. enthielt, beim Verdunsten über Schwefelsäure ein Produkt der Zusammensetzung $7Na_2S,NaHS,40H_2O$. — Man leitet über die geschmolzenen Kristalle von $Na_2S,9H_2O$ bei 85° H_2S. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **77**, (1900) 753). Beim Sättigen einer Lsg. von 2 Mol. NaOH in 7 Mol. W. bei 85° mit Schwefelwasserstoff erhielt er ein Produkt von der Zusammensetzung $2Na_2S,NaOH$.

Gefrierpunktserniedr. für 1 g in 100 g W. 0.648°, molekulare Gefrierpunktserniedr. 36.3 RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 510). Ist in $^1/_{10}$ normaler Lsg. bei 25° zu 0.14 % hydrolytisch gespalten. WALKER (*Z. physik. Chem.* **32**, 137). —

		SABATIER.
Na	57.1	56.7
S	41.0	40.7
H	1.9	
NaSH	100.0	

b) *Wasserhaltiges.* — Sättigt man Natronlauge völlig mit H_2S, so erhält man eine farblose Lsg. von NaSH, welche nach Berzelius farblose, zerfließliche, auch in A. lösliche Kristalle liefert. Nach Guéranger (*J. chim. méd.* 15, 49) liefert sie keine Kristalle (von NaSH), verliert beim Kochen die Hälfte des H_2S und hinterläßt dann beim Erkalten wasserhaltiges Na_2S. Auch ein Strom indifferenten Gases treibt H_2S aus. Gernez (*Compt. rend.* **64**, 606; *J. B.* **1867**, 86). Vgl. übrigens KSH, S. 44.

α) Mit 2 Mol. H_2O. — 1. Man verdampft vorsichtig die konz. Lösung im Schwefelwasserstoffstrom auf das halbe Volumen und kühlt rasch ab. Es tritt leicht Uebersättigung ein. — 2. Man leitet in eine Lösung von 2 Mol. NaOH in 9 Mol. W. bei 100° H_2S, wobei sich zuerst ein unreines Salz ausscheidet, dessen Mutterlauge beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 das Dihydrat liefert. — Nach 1. lange, farblose, scheinbar klinorhombische Nadeln, äußerst zerfließlich und nur schwer zu trocknen; von hepatischem Geruch und Geschmack. Bräunt sich rasch an der Luft. Nach 2. glänzende Prismen, beim Aufbewahren unter der Mutterlauge in das Trihydrat übergehend. Bloxam. — Lösungswärme —1.500 Kal. de Forcrand (*Compt. rend.* 128, (1899) 1519).

		Sabatier.	Bloxam.
Na	25.00	24.4	24.88
S	34.78	33.0	34.01
H	1.09		1.07
$2H_2O$	39.13		40.04
$NaSH,2H_2O$	100.00		100.00

β) Mit 3 Mol. H_2O. — Beim Aufbewahren des Dihydrats in seiner Mutterlauge verwandelt es sich in große, farblose, glänzende Rhomben. Schmp. 22°. Verliert bei 360° 20.53% seines Schwefels. Bloxam. Auch erhalten von Thomeret u. Gélis, Baudrimont (*Répert. de Pharm.* [2] **3**, (1875) 453).

		Bloxam.
Na	20.90	20.59
S	29.09	29.15
H	0.92	0.89
$3H_2O$	49.9	49.37
$NaSH,3H_2O$	100.00	100.00

Thermochemische Daten: Bildungswärme: $Na + S(fest) + H = NaSH(Lsg.) + 55.7$ Kal.; Na_2S (wasserfrei) + H_2S (gasf.) = 2NaSH (wasserfrei) + 9.3 Kal. Sabatier. Bildungswärme (Na, S, H, aq) + 60.490 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* III, 232). Hydratationswärme: NaSH (wasserfrei) + $2H_2O$ (flüss.) = $NaSH,2H_2O$ + 5.93 Kal.; wenn H_2O (fest) = ... 3.07 Kal. Sabatier. — Reaktionswärme 2NaOH (fest) + $2H_2S$ (gasf.) + 2NaSH + $2H_2O$ (gasf.) + 16.30 Kal. Sabatier. — Lösungswärme von NaSH: 4.4 Kal. zwischen 10 und 16°. Lösungswärme von $NaSH,2H_2O$: —1.53 Kal. bei 17.5°. Verdünnungswärme einer Lsg. von der Zusammensetzung $NaSH,4.47H_2O$ = —0.720 Kal. einer solchen von $NaSH,5.68H_2O$ = —1.00 Kal., nimmt bei höherem Wassergehalt stetig ab, ist bei $NaSH,200H_2O$ = 0. Sabatier. Reaktionswärme NaSH (Lös.) + HCl (Lös.) = NaCl (Lös.) + H_2S (Lös.) + 6.00 Kal. Sabatier.

Die *Natronschwefelleber*, durch Glühen von Na_2CO_3 mit gleichviel Schwefel bereitet, scheint Na_2S_4, $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_4 zu enthalten. Siehe E. Ihre wss. Lsg. ist gelb und zeigt das Verhalten der Kalischwefelleber (S. 45). Eine Lsg. ähnlicher Zusammensetzung erhält man auch durch Kochen von NaOH mit überschüssigem S; die Wärmeentwicklung bei dieser Reaktion vermindert sich mit abnehmendem Gehalt an NaOH derart, daß S auf sehr verd. NaOH weder in der Wärme noch in der Kälte einwirkt. Filhol u. Senderens.

I. *Hydroschwefligsaures Natrium.* $Na_2S_2O_4$. — Ueber die Konstitution vgl. Bd. I, 1.

a) *Wasserfrei.* — Man leitet mit H verdünntes SO_2 über NaH. Es entwickelt sich gleichzeitig H. Ist das SO_2 nicht genügend verdünnt, so bildet sich auch Sulfid und Sulfat. Moissan (*Compt. rend.* **135**, (1902) 652).

		Moissan.
S	36.73	36.63
Na	26.44	26.98

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man digeriert bei Abschluß der Luft eine konz. Lsg. von $NaHSO_3$ mit Zinkschnitzeln unter Abkühlung der Flüssigkeit, die sich sonst leicht erwärmt. Das Zink löst sich ohne Gasentwicklung und ohne gelbe Färbung. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Einwirkung beendet; man gießt von dem entstandenen kristallinischen Absatz von Zinknatriumsulfit ab in eine Flasche, welche das dreifache Volum starken A. enthält und die vollständig durch die Gesamtflüssigkeit gefüllt wird, verstopft sie luftdicht, läßt die sogleich sich bildende, an den Wänden anhängende, kristallinische Abscheidung von Zinknatriumsulfit mit wenig hydroschwefligsaurem Salz sich setzen, gießt die klare alkoholische Lsg. davon ab in eine Flasche, welche man völlig damit füllt und gut verstopft, und läßt sie einige Stunden an einem kühlen Orte stehen, wo sie fast ganz zu einer verfilzten M. von feinen farblosen Nadeln erstarrt, die man auf Leinwand bringt, rasch auspreßt und sogleich unter die Glocke der Luftpumpe bringt, wo man sie bei möglichst rasch und vollkommen hergestelltem Vakuum trocknen läßt. Das so erhaltene Natriumsalz enthält noch $1\,^1/_2$ bis $2\,^0/_0$ Zink und eine geringe Menge Zinknatriumsulfit, die sich durch nochmaliges Lösen in W. und Fällen mit A. entfernen lassen. — Soll die Lsg. des hydroschwefligs. Natriums zur Bestimmung von freiem Sauerstoff oder sauerstoffabgebenden Körpern dienen, so läßt man 100 g $NaHSO_3$ in Lsg. von 30° B. bei Luftabschluß $^1/_2$ Stunde lang auf Zinkspäne wirken, verdünnt mit 5 l W., fügt 50 bis 100 g Kalkmilch (200 g Kalk im l enthaltend) hinzu, wodurch Zinkoxyd und $CaSO_3$ gefällt werden, schüttelt und dekantiert die in der Ruhe geklärte Flüssigkeit, welche in ganz gefüllten und unter W. umgekehrten Flaschen aufbewahrt wird. Schützenberger (*Compt. rend.* **69**, 196; *J. B.* **1869**, 204). Schützenberger u. Gérardin (*Compt. rend.* **75**, 879; *Chem. Centr.* **1872**, 726) u. Risler (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, 152; **20**, 145). — Besonders gut in fester Form erhältlich, wenn man eine Lsg. von $NaHSO_3$ mit $^1/_2$ Aeq. SO_2 versetzt und mit Zn-Staub reduziert, darauf zur Abscheidung des Zinks mit Kalkmilch versetzt, welche auch den Ueberschuß an SO_2 beseitigt und die so erhaltene Lsg., welche eine Konz. von 16° Be. erreichen kann, mit NaCl aussalzt. Auch übersch. NaOH wirkt aussalzend. Bernthsen u. Bazlen (*Ber.* **33**, (1900) 126; *D. R.-P.* 112483). Meyer (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 43). Kristallisiert schön, wenn man die geeignete Menge NaCl in der warmen Flüssigkeit auflöst und langsam erkalten läßt. — Zur Haltbarmachung wird unter Luftabschluß filtriert, dann mit wäßrigem, später mit reinem Aceton ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Bernthsen u. Bazlen. — 2. Man bringt schweflige Säure oder ein saures schwefligsaures Salz mit Titansesquichlorid zusammen, wobei sofort hydroschweflige Säure gebildet wird. Um den Zerfall derselben zu verhindern, muß man sofort mit NaOH neutralisieren. Spence and Sons, Ltd. (*D. R.-P.* 141452). — 3. *Elektrolytisch.* — *α*) Man setzt ein mit einer Lsg. von $NaHSO_3$ gefülltes poröses Gefäß in ein anderes mit schwefelsäurehaltigem W. und taucht den negativen Pol einer Batterie in erstere Lsg., den positiven in das angesäuerte W.; nur an letzterem findet Gasentwicklung statt; oder man ersetzt auch in einem Bunsen'schen Element die HNO_3 durch eine Lsg. von $NaHSO_3$. Schützenberger. — *β*) Durch Elektrolyse einer Natriumbisulfitlösung D. 1.34 in einer Leuchtgasatmosphäre [illegible] ellungsmethode nicht zu empfehlen. Ekker (*Rec. tra* [illegible] troly-siert man eine $35\,^0/_0$ige $NaHSO_3$-Lsg. [illegible] flüssigkeit verd. H_2SO_4, Stromdichte [illegible] eine Ausbeute von $90\,^0/_0$. Dieselbe si [illegible] halten werden. Elbs u. Becker (*Z.* [illegible] *Chem.* **34**, (1903) 43). — *δ*) Durch Einwi [illegible] Manzoni (*Gazz. chim. ital.* **14**, 361).

Feine, farblose Nadeln, welche beim Trocknen im Vakuum zu Pulver zerfallen. SCHÜTZENBERGER. Dünne, glasglänzende, bis $1^1/_2$ cm große Prismen, trocken mehrere Tage lang an der Luft unverändert haltbar, im geschlossenen Gefäß in Monaten nur wenig vom Reduktionswert verlierend; oxydiert sich in feuchtem Zustande an der Luft heftig und unter Selbsterwärmung. BERNTHSEN u. BAZLEN. Die innere Zersetzung, etwa in Thiosulfat und Pyrosulfit, wird verhindert, wenn man die abgesaugten Kristalle mit einem mit W. mischbaren Mittel, wie A. oder Ketonen auswäscht und danach sofort im Vakuum trocknet. BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK (*D. R.-P.* 138093; 138315). — Schmilzt entwässert bei beginnender Rotglut und brennt mit blauer Flamme unter SO_2-Entw. BERNTHSEN u. BAZLEN. Entwickelt beim Erhitzen W., SO_2 und S, der Rückstand enthält Na_2S und Na_2SO_4. — Das hydroschwefligs. Natrium ist sll. in W., auch in verdünntem, nicht aber in starkem A. SCHÜTZENBERGER. Die Lsg. färbt sich schon beim Zusatz weniger Tropfen Säure rot und scheidet beim Stehen S ab. BERNTHSEN u. BAZLEN. Die Lsg. enthält bei längerem Aufbewahren Thiosulfat. WAGNER (*Dingl.* **225**, 382). Sie zersetzt sich bei 45° langsam, bei höherer Temp., schneller, wahrscheinlich nach $2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + NaHSO_3$. MEYER. Sie absorbiert freien Sauerstoff, auch den in Wasser oder Blut gelösten, höchst begierig. Aus AgCl, welches in NH_3 oder in KCN gelöst ist, reduziert sie metallisches Silber, SCUTARI-MANZONI (*Ber.* **7**, 361; *C.-B.* **1874**, 309). Sie entfärbt ammoniakalische Kupferoxydlösungen unter Bildung von Kupferoxydul, aus welchem durch mehr $Na_2S_2O_4$ Metall gefällt wird. SCHÜTZENBERGER. $CuSO_4$-Lsg. wird allmählich unter Bildung von kolloidalem Cu rot. Kolloidale braune Lsgg. entstehen mit verd. $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, weinsaurem Kalium-Wismutoxyd, $PtCl_4$(?), SeO_2. MEYER. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht nicht glatt H_2SO_4, BERNTHSEN; desgl. mit H_2O_2. Beim Schütteln mit Luft färbt sich die Lsg. zuerst gelb bis orange, da das primär gebildete $NaHSO_3$ $H_2S_2O_4$ in Freiheit setzt; später wird sie farblos. Dabei bildet sich nicht H_2O_2, wie SCHÜTZENBERGER, sowie KÖNIG und KRAUCH (*Z. anal. Chem.* **19**, 259), annahmen, auch kein Hydrosulfitperoxyd, ENGLER (*Ber.* **33**, 102), sondern die Oxydation verläuft der Hauptsache nach nach $H_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_3$. MEYER. Beim Stehenlassen mit KNO_2 an der Luft bildet sich infolge eintretender Oxydation zu $NaHSO_3$ amidosulfonsaures Kalium. Bei Gegenwart von Säure reduziert $Na_2S_2O_4$ die HNO_2 zu N_2O. MEYER. Reduziert Indigo zu Indigweiß, reduziert Anilinblau und andere Farbstoffe, SCHÜTZENBERGER, und findet daher Anwendung in der Färbetechnik. — Die Gefrierp.-Erniedrigung der Lsg. läßt auf die Formel $Na_2S_2O_4$ schließen. Die Leitfähigkeit ist infolge der leicht eintretenden Oxydation sehr veränderlich. MEYER.

		BERNTHSEN u. BAZLEN.	MEYER.
Na	21.90	21.74	21.69
S	30.47	30.16	30.36

K. *Schwefligsaures Natrium.* — a) *Neutrales.* — α) *Wasserfreies.* Na_2SO_3. — Bereits von MITSCHERLICH (*Pogg.* 12, 140) bemerkt. 1. Scheidet sich aus stark alkalischer Lsg. bei gewöhnlicher Temp. und aus kalt gesättigter neutraler Lsg. beim Erwärmen ab. C. SCHULTZ-SELLACK (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, 459; *J. B.* **1870**, 304). — 2. Man erhitzt trockenes $NaHSO_3$ mit der berechneten Menge $NaHCO_3$. PAYELLE u. SIDLER (*D. R.-P.* 80390). So erhalten weiße körnige Substanz. — 3. Durch Erhitzen von Natrium-Ammoniumsulfit. $2Na_2SO_3,2NH_4SO_3,9H_2O$. TÄUBER (*D. R.-P.* 43921). — 4. Man setzt ei[illegible] der berechneten Mengen NaCl und $(NH_4)_2SO_3$ um, leitet bei 15° [illegible] überschüssiges NH_3 ein, wodurch wasserfreies Na_2SO_3 aus[illegible]

DRESEL u. LENNHOF (*D. R.-P.* 80185). — Nach der Methode zur Darstellung des wasserfreien K_2SO_3 von HARTOG-BERTHELOT, S 46, entsteht immer ein nicht unwesentlich wasserhaltiges Salz. — Hexagonale Prismen, nach der Achse verlängert, negativ. Lösungswärme in 50 T. Wasser von 18° 2.71 Kal. HARTOG (*Compt. rend.* **109**, (1889) 180. — Vollkommen luftbeständig, backt beim Uebergießen mit W. zusammen und nimmt W. auf. SCHULTZ. Das feste Salz bleibt an trockener Luft selbst bei 100° unverändert, an feuchter oxydiert es sich schon bei 15° rasch. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Rev. gén. Chim. pure et appl.* **7**, 111). Unl. in flüssigem NH_3. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 824). — Gibt mit PCl_3 NaCl und Na_3PO_4; erhitzt man es in einer SO_2-Atmosphäre bei Gegenwart eines Ueberschusses von SO_2 auf 190°, so zersetzt es sich unter Abscheidung von freiem Schwefel und von Na_2SO_4, bei Gegenwart von weniger SO_2 entsteht $Na_2S_2O_3$. DIVERS (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 205).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — 1. Man sättigt Na_2CO_3 mit SO_2 und vermischt die Lsg. mit noch ebensoviel Na_2CO_3. RAMMELSBERG. — 2. Zwischen einer Lsg. von NaFl, gelatinöser Kieselsäure und SO_2 vollzieht sich die Gleichung: $6NaFl + SiO_2 + 2SO_2 = Na_2SiFl_6 + 2Na_2SO_3$. KRANZ (*D. R.-P.* 65784). — RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 222, konnte bei Temperaturen von —5° bis 90° nur dieses Hydrat erhalten. — Wasserhelle prismatische Kristalle des monoklinen Systems, nach Achse c ausgedehnt.

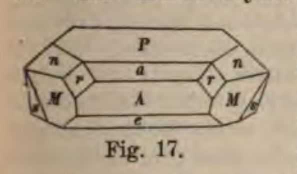


Fig. 17.

Fig. 17. Die beiden Spaltflächen $\infty\bar{P}\infty$ (A) und 0P (P) herrschen vor und bilden nahezu rechtwinklige Prismen (93°36′). Außerdem beobachtete RAMMELSBERG ∞P(M), $-\bar{P}\infty$(a), $+2\bar{P}\infty$(e), $-{}^3/_2P^3/_2$(n) und $+{}^3/_2\grave{P}{}^1/_2$. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 30; *J. B.* **1857**, 118) läßt es zweifelhaft, ob letztere Fläche mit der von ihm beobachteten $+{}^3/_2\grave{P}3$ (s) übereinstimme und fand außerdem $-{}^3/_2\grave{P}{}^5/_2$ (r). Die folgenden Messungen MARIGNAC's stimmen trotz der leicht verwitternden Kristalle mit denen RAMMELSBERG's gut überein. M : M vorn = *65°0′; A : M = 122°30′; P : a = *144°40′; P : A *93°36′; P : e = 58°44′; P : M = 92°0′; P : n = 118°50′; P : r = 113°48′; P : s = 61°20′; a : n = 126°13′; A : r = 133°50′; A : n = 111°40′; A : s = 81°5′; a : r = 135°30′; M : n = 151°50′. Gibt Mischkristalle mit $Na_2CO_3,7H_2O$. Vgl. auch TRAUBE (*Z. Krist.* 22, (1893) 143). — Spez. Gew. 1.561. BUIGNET. Schmeckt frisch, dann schweflig, reagiert alkalisch. Die Kristalle werden an der Luft matt und trübe, verlieren ihr W. unter 150° ohne dabei zu schmelzen, bei stärkerer Hitze schmelzen sie zu einem gelbroten Gemenge von 1 Mol. Na_2S und 3 Mol. Na_2SO_4. RAMMELSBERG (*Pogg.* **67**, 246; **94**, 507). FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **24**, 264; *Crell Ann.* **2**, (1800) 405). In der wss. Lsg. erzeugt Jod Na_2SO_4. W. SPRING (*Ber.* **7**, 1160).

			MARIGNAC.	RAMMELSBERG.		RÖHRIG.
	β.			früher.	später.	
Na_2O	62.1	24.62	24.47	24.67	26.42	24.66
SO_2	64.1	25.42	25.40	26.20	28.85	25.36
$7H_2O$	126	49.96	50.07			49.98
$Na_2SO_3,7H_2O$	252.2	100.00	99.64			100.00

Schon FOURCROY u. VAUQUELIN fanden 50% W. RAMMELSBERG nahm später (*Pogg.* **94**, 507) in dem von ihm gemessenen Salz 6 Mol. W. an.

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Große schiefe Säulen, welche an der Luft zu einem weißen Gemenge von Na_2SO_3 nnd Na_2SO_4 zerfallen. Etwas weniger löslich als $Na_2CO_3,10H_2O$, MUSPRATT (*Ann.* **50**, 268; **64**, 240) mit welchem es Mischkristalle bildet. TRAUBE.

	γ.		MUSPRATT.
Na_2O	62.1	20.28	20.16
SO_2	64.1	20.93	20.35
[illegible]	180	58.79	59.00
	306.2	100.00	99.51

[illegible]bst wiederholt, von anderen nicht erhalten.

δ) *Wässrige Lösung.* — Eine Lsg. von $Na_2S_2O_3$ gibt mit metallischem Cu eine solche von Na_2SO_3. PRIWOZNIK (*Ann.* **164**, (1872) 46). — Das Natriumsulfit löst sich bei 33° am reichlichsten, weniger reichlich in heißerem Wasser. MITSCHERLICH. Die kalt gesättigte Lsg. scheidet beim Erwärmen wasserfreies Salz aus. RAMMELSBERG. C. SCHULTZ. Es bildet übersättigte Lösungen; auch diese scheiden beim Abkühlen nur Heptahydrat, kein wasserreicheres Salz aus. C. SCHULTZ. 100 T. W. lösen bei 0° 14.1, bei 20° 25.8, bei 40° 49.5 T. Na_2SO_3, doch war das angewandte Salz nicht völlig rein. KREMERS (*Pogg.* **99**, 50; *J. B.* **1856**, 275). — Zerfällt in verd. Lsg. in drei Jonen. BARTH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176). Leitfähigkeit:

v	0.25	0.5	1	2	4	8	16	32
μ	27.5	39.6	50.6	60.1	68.4	75.0	82.3	88.3

v	16	32	64	128	256	512	1024	
μ	82.6	89.0	95.0	99.9	103.8	106.2	107.5	BARTH.

Die Lsg. oxydiert sich um so schneller, je verdünnter sie ist; eine 20%ige Lsg. bleibt unverändert. LUMIÈRE u. SEYEWETZ (*Rev. gén. Chim. pure et appl.* 7, 111). Ueber den Einfluß verschiedener katalytischer Substanzen auf die Oxydation des Na_2SO_3: BIGELOW (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 493). Die Oxydation in verdünnter Lsg. durch gelösten O ist äußerst stark von der Reinheit des Lösungswassers abhängig. Als stärkstes Kontaktmittel wirkt $CuSO_4$, weniger stark wirken $AgNO_3$, $MnSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, bei $AuCl_3$, $FeSO_4$, K_2PtCl_4 wächst die Wirkung mit der Zeit. $SnCl_4$, $SnCl_2$, $NaNO_2$, besonders aber Mannit, KCN und andere Substanzen, welche mit Cu-Salzen Komplexe bilden, verzögern die Reaktion. TITOFF (*Z. physik. Chem.* 45, 641). — Mit Na_2SO_3 getränktes Papier ist lichtempfindlich, die belichteten Teile färben sich mit $AgNO_3$ oder Gallussäure braun; nach längerer Aufbewahrung im Dunkeln findet solche Braunfärbung nicht mehr statt, woraus zu schließen ist, daß das Licht eine rein chemische Aenderung nicht hervorruft. LIESEGANG (*Arch. wiss. Phot.* **34**, 353; *Chem. Ztg.* 17, *Rep.* 336).

Thermische Daten: Bildungswärme: SO_2 (64 g in 4 Lit.) + Na_2O (31 g in 2 Lit.) ..... + 30.56 Kal. DE FORCRAND (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 243). ..... + 29 Kal. THOMSEN. — $NaHSO_{3\,verd.}$ + $Na_2O_{verd.}$ ....+ 13.92 Kal., DE FORCRAND, ... + 13.1 Kal. THOMSEN. Lösungswärme des Salzes mit $7H_2O$: —5.55 Kal. bei 10° (1 T. Salz auf 35 T. Wasser) DE FORCRAND. Bildungswärme S + O_3 + Na = Na_2SO_3 + 130.5 Kal.; $SO_{2\,Gas}$ + $Na_2O_{Lös.}$ = $Na_2SO_{3\,Lös.}$ + 45.75 Kal. DE FORCRAND.

b) *Saures.* α) $NaHSO_3$. — Durch Sättigung von Na_2CO_3 mit SO_2. GAY-LUSSAC u. WELTER. MUSPRATT. Auch wenn man $Na_3PO_4,12H_2O$ mit SO_2 sättigt, kristallisiert aus dem entstehenden Sirup beim Abkühlen dieses Salz. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 132). — Durch Verdunsten der Lsg. bei erhöhter Temp. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] 37, 223). — Trübe Kristalle, welche Lackmus röten und unangenehm schweflig schmecken. An der Luft entweicht SO_2; beim Erhitzen entweichen Schwefel und SO_2, während Na_2SO_4 zurückbleibt. MUSPRATT. Bildungswärme: SO_2 (64 g in 4 Lit.) + Na_2O (31 g in 2 Lit.) .....+ 16.62 Kal. DE FORCRAND; ..... + 15.9 Kal. THOMSEN.

			MUSPRATT.	GERLAND. Im Vakuum	RÖHRIG.
Na_2O	62.1	29.80	29.04	31.13	20.61
$2SO_2$	128.2	61.55	60.52	60.31	61.44
H_2O	18	8.65	10.76	9.15	8.96
$NaHSO_3$	208.3	100.00	100.32	100.59	100.01

GERLAND's Salz enthielt noch 0.41% P_2O_5.

β) $NaHSO_3,3H_2O$. — Kristallisiert bei besonders starker Winterkälte. Glänzende, reguläre Kristalle, effloreszieren leicht an der Luft. EVANS u. DESCH (*Chem. N.* 71, 248).

		Evans u. Desch.
Na_2O	19.56	20.01
$2SO_2$	40.50	39.81
$7H_2O$	39.87	49.18
$Na_2O,2SO_2,7H_2O$	99.93	100.00

γ) $NaHSO_3,4H_2O$. — Wurde von Clarke erhalten.

δ) *Wässrige Lösung.* — $NaHSO_3$ löst sich in W. schwieriger als $NaHCO_3$ und wird dur ch A. aus dieser Lsg. gefällt. Muspratt. Ein Strom eines indifferenten Gases treibt aus der Lsg. SO_2 aus. Gernez (*Compt. rend.* **64**, 606). — Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung zersetzt sich im geschlossenen Rohr über 150° in Na_2SO_4, S und H_2SO_4. Barbaglia u. Gucci (*Ber.* **13**, 2325). Wird schon in sehr verd. Lsg. durch das Kupfer-Zinkpaar zu Natriumhydrosulfit reduziert. Scurati u. Manzoni (*Gazz. chim. ital.* **14**, 361). Zerfällt in Lsg. nur in zwei Ionen. Leitfähigkeit:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	101.9	106.5	110.7	114.7	118.6	121.8

Barth (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176).

c) *Pyroschwefligsaures.* — α) *Wasserfrei.* $Na_2S_2O_5$. — 1. Man leitet gasförmiges SO_2 zu trockenem Na_2CO_3,H_2O. Carey u. Hurter (*Ber.* **17**, (*Ref.*) 33). Zur kontinuierlichen Darstellung läßt man Na_2CO_3-Lsg. durch einen Strom von SO_2 tröpfeln. Basse u. Faure (*D. R.-P.* 103064). — 2. Man läßt $Na_2O,2SO_2,7H_2O$ in einer verschlossenen Flasche zergehen und filtriert die halbflüssige Masse. Perlweiße Kristalle. Evans u. Desch (*Chem. N.* **71**, 248). — 3. Wird durch Uebersättigen einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 mit SO_2 erhalten und kristallisiert beim Erkalten der Lsg. C. Schultz (*J. B.* **1868**, 153). Röhrig. — 4. Leitet man überschüssiges SO_2 in eine verd. Lsg. von Natriumalkoholat in abs. A., die durch eine Kältemischung gekühlt wird, so trübt sich die Flüssigkeit, klärt sich dann und scheidet Kristalle dieses Salzes ab. Endemann (*Ann.* **140**, 337). — Zersetzt sich an der Luft allmählich unter Verlust von SO_2, C. Schultz; nach zweijährigem Aufbewahren ist es in Na_2SO_4 verwandelt. Bei längerem Erhitzen auf 80° verliert es 1 Mol. SO_2, bei raschem Erhitzen entweichen S und SO_2, während Na_2SO_4 hinterbleibt. $2Na_2S_2O_5 = 2Na_2SO_4 + S + SO_2$. Beim Destillieren mit abs. A. entweicht SO_2. Endemann. — Lösungswärme (1 T. Salz auf 60 T. Wasser bei 10°): — 2.62 Kal. Neutralisationswärme + 14.23 Kal. Bildungswärme $S_2 + O_5 + Na_2 = Na_2S_2O_5$ + 174.2 Kal. $2SO_{2\,Gas} + Na_2O_{fest}$ .... + 54.9 Kal. $SO_{2\,Gas} + Na_2SO_{3\,fest}$ .... + 9.4 Kal. De Forcrand (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 242).

			Endemann.	Röhrig.	Evans u. Desch.
Na_2O	62.1	32.64	32.4	32.78	32.74
$2SO_2$	128.2	67.36	68.4	67 51	67.26
$Na_2O,2SO_2$	190 3	100.00	100.8	100.29	100.00

β) *Wasserhaltiges.* $Na_2O,2SO_2,\frac{1}{2}H_2O$. — Durch Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur. Röhrig. Rammelsberg's Salz, in kleinen glänzenden Prismen aus warmer saurer Lsg. kristallisiert.

			Rammelsberg.	Röhrig. 1.	Röhrig. 2.
Na_2O	61.1	31.29	31.82	31.60	31.89
$2SO_2$	128.2	64.21	63.25	64.03	64.49
$\frac{1}{2}H_2O$	9	4.50	—	4.37	3.62
$Na_2O,2SO_2,\frac{1}{2}H_2O$	198.3	100 00		100.00	100.00

L. *Schwefelsaures Natrium.* — a) *Neutrales.* Na_2SO_4. — *Sal mirabile Glauberi, Glaubersalz,* welcher Name jedoch richtig nur für das Dekahydrat gebraucht w[illegible] *Sulfat* der Fabrikanten. — Findet sich in der Atmosphäre. Parm[illegible] **108**, 1113; *Ann. Chim. Phys.* **29**, 227); Marguéritte-Delachar[illegible] 307). Im wasserfreien Zustande, kristallisiert als *Thenardit*, auß[illegible] in den Salzsolen und den meisten natürlichen Wässern. Auch

Trona, O. POPP (*Ann.* **155**, 348; *J. B.* **1870**, 302), das in den Knollen des Peruguanos, KEMPER u. KRAUT (*J. f. Landwirtsch.* **1855**, 139), vorkommende Na_2SO_4 ist wasserfreies, dasjenige im Boronatrocalcit ist Dekahydrat. H. HAW (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **24**, 232; *J. B.* **1857**, 692).

Darstellung. 1. Aus Kochsalz und Schwefelsäure (nach Bd. I, Darst. von HCl), wobei zugleich Chlorwasserstoff gewonnen wird, oder — 2. aus $NaNO_3$ und H_2SO_4 (Bd. I, Darst. von HNO_3), wobei die gleichzeitig erzeugte HNO_3 das Hauptprodukt bildet. — 3. Man erhitzt eine sehr innige Mischung von NaCl und $NaHSO_4$ auf 400°. Die M. kommt dabei nicht ins Schmelzen. OEHLER (*D. R.-P.* 136998). — 4. Aus NaCl und $MgSO_4$. a) Aus den gemischten Lsgg. beider Salze kristallisiert, wenn sie auf —3° abgekühlt werden, Na_2SO_4, während in der Mutterlauge $MgCl_2$ gelöst bleibt. In dieser Weise liefern viele Salzsolen und Mutterlaugen des Kochsalzes Glaubersalz, ebenso die Mutterlaugen des Seesalzes und die bei Darst. von KCl aus Staßfurter Salz bleibenden Rückstände, welche Kochsalz und Kieserit enthalten. — b) Das natürlich vorkommende $MgSO_4$, im verwitterten Zustande zu 2 T. mit 1 T. NaCl geglüht, entwickelt HCl und hinterläßt ein Gemenge von Na_2SO_4 mit wenig $MgSO_4$, RAMON DE LUNA (*Ann.* **96**, 104; *J. B.* **1855**, 853), oder es liefert bei anderen Verhältnissen Magnesiumnatriumsulfat, welches beim Abdampfen seiner Lsg. beide Komponenten kristallisieren läßt. — c) Man erhitzt eine Mischung von 50 kg $MgSO_4$ und 48 $^3/_4$ kg NaCl in einer Retorte im Dampfstrom auf 210°, wobei HCl entweicht und Na_2SO_4 und MgO hinterbleibt. Oder man erhitzt trocken unter Durchleiten eines Luftstromes nach Zugabe von 25 kg SiO_2 oder Thon auf 360—650°, wobei Cl entweicht und sich Magnesiumsilikat bildet. TOWNSEND (*Chem. Ind.* **1880**, 168; *J. B.* **1880**, 1294). — d) Nach dem Verfahren von VOGT u. FIGGE (*D. R.-P.* 34028) wie Kaliumsulfat (S. 48). — 5. Aus Kryolith und Gips: Man schmilzt 5 T. Kryolith mit 12 T. wasserfreiem oder 13 T. wasserhaltigem Gips 20—25 Minuten und laugt die Schmelze mit W. aus; oder man kocht 1 T. Kryolith mit 2.5 T. wasserfreiem oder 3 T. wasserhaltigem Gips und 30 T. W., filtriert und dampft zur Kristallisation ein. BAUR (*D. R.-P.* 52636). — 6. Aus $NaNO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$. a) Durch doppelte Umsetzung. ROCA (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 132). — b) Man erhitzt ein trockenes Gemisch von $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_3$ zum Schmelzen und erhält die Schmelze eine Stunde lang bei 160—200°. Das Na_2SO_4 lagert sich in fester Form auf den Boden, und kann durch Zentrifugieren oder Abheben gewonnen werden. ROTH (*D. R.-P.* 53364). — 7. Aus NaCl und $FeSO_4$: Man setzt die gemischten Lösungen beider Salze oder die von NaCl und $Fe_2(SO_4)_3$ der Frostkälte aus, bei welcher das Glaubersalz anschießt; oder man glüht das Gemisch, wobei sich ein Teil des $FeCl_3$ verflüchtigt, ein anderer durch die Luft in Cl und Fe_2O_3 zersetzt wird. — 8. Aus $NaNO_3$ und Eisen- oder Aluminiumsulfat: Man erhitzt $Fe_2(SO_4)_3$ oder $Al_2(SO_4)_3$ mit $NaNO_3$; die entweichenden Gase werden zur Schwefelsäurefabrikation verwandt, das Ferrioxyd kommt als Farbe in den Handel. GARROWAY (*Engl. Pat.* 2466 v. 5. Febr. 1895). — 9. Aus Kochsalz und Schwefelkies oder schwefelkieshaltiger Braunkohle wird durch Calcinieren und Auslaugen Glaubersalz erhalten; ebenso läßt sich der Asche kochsalzhaltiger Braunkohle zuweilen Glaubersalz entziehen. — 10. Entsteht neben H_2S, wenn man Sodarückstände mit den Rückständen der Salpetersäurefabrikation umsetzt, nach: $CaS + 2NaHSO_4 = CaSO_4 + Na_2SO_4 + H_2S$. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM (*D. R.-P.* 88227). — 11. Leitet man ein Gemenge von Wasserdampf, Luft und SO_2 über erhitztes NaCl, so werden Na_2SO_4 und HCl gebildet. HARGREAVES (*Bull. soc. d'encourag.* **1873**, 358; *C.-B.* **1873**, 736). Fe_2O_3, noch besser CuO, dient dabei als Sauerstoffüberträger; die geeignetste Temp. ist 500°. KRUTWIG u. DERNONCOURT (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 349). Die Reaktion gelingt auch bei niederer Temp., wenn man 10 % SO_2 enthaltende Luft durch eine 25—30 %ige siedende Lsg. von NaCl leitet, welcher als Ueberträger etwa das dem

NaCl gleiche Gewicht $MnCl_2$ zugesetzt ist. Letzteres bleibt in Lsg. und kann daher immer von neuem benutzt werden. DAGUIN u. Co. (*D. R.-P.* 47990). — 12. Zur Darstellung von eisenfreiem Na_2SO_4 versetzt man kristallisiertes Glaubersalz mit konz. HCl; ein Teil geht unter NaCl-Abscheidung in Lsg., die mit einer 20° B. starken, mit NaCl gesättigten heißen Lösung von Kieserit gemengt und durch gemahlenes NaCl filtriert wird, worauf sich reines Glaubersalz abscheidet. SCHMALZ u. LÖWIG (*Ber.* **16**, (1883) 2324; *D. R.-P.* 23378). Eine Zusammenstellung älterer Darstellungsweisen s. bei WAGNER (*Regesten der Sodafabrik.* Leipzig 1866) und LUNGE (*Handbuch der Sodaindustr.* 1903). Na_2SO_4 kristallisiert beim Abdampfen und Abkühlen mancher Mineralwässer; es läßt sich vielen Pfannsteinen, nachdem dieselben durch k. W. von NaCl befreit sind, mit kochendem W. entziehen. Bei der Darst. von NH_4Cl aus $(NH_4)_2SO_4$ und NaCl (Bd. I), von Magnesia alba, von basischem Zinkkarbonat, bei der Zers. von Alaun, Bleisulfat oder Zinksulfat durch NaCl wird Na_2SO_4 gelegentlich gewonnen. Es läßt sich aus der Asche von *Tamarix gallica* ausziehen.

α) *Wasserfrei.* — Man erhält das wasserfreie Salz als weiße amorphe M. durch Entwässern des Dekahydrats, oder nach FARADAY (*N. Quart. J. of Sc.* **3**, 223) in wasserfreien Kristallen durch Abdampfen der wss. Lsg. noch ziemlich weit unter 100°, nach MITSCHERLICH noch bei 40°, nach MULDER über 33°. Vgl. *wässr. Lsg.* (S. 327). Aus stark alkalischer Lsg. scheidet sich bei gewöhnlicher Temp. wasserfreies Salz ab. SCHULTZ-SELLACK (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, 459; *C. B.* **1871**, 67). — Rhombische Kristalle von oktaedrischem Habitus. Kombinationen von vorherrschendem P(o) mit $^1/_3$P(n), ∞P(p) und ∞P$\breve{\infty}$(b). Nach letzterer Fläche sehr deutlich spaltbar, etwas weniger nach o. An der Hauptpyramide P ist Kante a/c = *135°41, Kante b c = *123°43' und Kante b a = 74°18°. An der Pyramide $^1/_3$P(n) messen diese Kanten 153°30, 63°52 und 122°52'. Berechnet: p : p vorn = 129°20'; p : b = 115°20'; o : p = 151°52'; o : b = 112°11'; n : p = 121°56'; n : b = 103°5'; o : n = 150°4'. MITSCHERLICH (*Pogg.* **12**, 138). — Spez. Gew. 2.655 (Mittel vieler Bestimm.; 2.629 FILHOL, 2.631 KARSTEN, 2.645 THOMSON, 2.66 bei 0° QUINCKE, 2.656 wenn bei 60 bis 70°, 2.679 wenn bei 100° kristallisiert, KREMERS, 2.681 gegen Wasser von 20°5 FAVRE u. VALSON, 2.693 gegen W. von 3°9 H. SCHRÖDER, 2.73 CORDIER); beim Schmp. 2.104 QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35); zwischen 800° bis 1000°: 2.065 — 0.00045 (t-900) BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350). Der Thenardit zeigt 2.55 STRENG, 2.73 CASASECA, spez. Gew., Härte 2 bis 3. — Schmeckt bitter und salzig, in wasserhaltigem Zustande zugleich kühlend. — Schmp. 883.2°, HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **67**, 160); 883°, MC. CRAE (*Wiedem. Ann.* 55, 95); 863.2°, V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140), 861°, CARNELLEY, 867°, LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300), 884° RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 62). Der Schmp. von Gemischen mit $CaSO_4$ steigt eigentümlicherweise an, bis er in dem Gemisch von 1 Mol. Na_2SO_4 mit $^1/_2$ Mol. $CaSO_4$ einen Höhepunkt erreicht, was sich durch Bildung isomorpher Mischungen erklärt; andere Sulfate, wie $MgSO_4$, $BaSO_4$ und $PbSO_4$ zeigen ein ähnliches, aber weniger ausgeprägtes Verhalten. LE CHATELIER (*Z. physik. Chem.* **22**, 250). — Kommt bei starkem Rotglühen in dünnen Fluß und gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden blättrigen Kristallmasse vom spez. Gew. 2.6313. KARSTEN. Ueber dem SCHLÖSSING'schen Gasgebläse der Weißglühhitze ausgesetzt, verflüchtigt es sich, siedet bei Eisenschmelzhitze und verdampft rasch; verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 15.04, BUNSEN, 10.00 NORTHON u. ROTH (*J. Amer. Chem. Soc.* **19**, 155), mal so schnell als die gleiche Menge NaCl. S. auch S. 281. Bei unvollständigem Verdampfen reagiert der Rückstand alkalisch. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 427; *J. B.* **1867**. Spezifische Wärme 0.2293 SCHÜLLER (*Pogg.* **136**, (1869) 70 u. 23 REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 129); 0.227 KOPP (*An* (1865) 289). — Kapillaritätskonstante des geschmolzenen Salzes

QUINCKE. — Spez. Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes bezog auf Hg = 1: $3680 \cdot 10^{-8}$. BRAUN (*Pogg.* **154**, (1875) 161). — Geschmolzenes Glaubersalz zeigt die Molekulardepression 32.6 bei Zusatz von Nichtelektrolyten und Natriumsalzen.

Durch Glühen mit Kohle erhält man eine fleischrote, durchscheinende, in der Glühhitze verdampfbare M., welche beim Erhitzen an der Luft allmählich zu Na_2SO_4 verbrennt und sich in W. unter Erhitzung auflöst. BERTHIER. Hierbei entsteht Natriumsulfid, aber selbst bei heftiger Glühhitze bleibt ein Teil des Na_2SO_4 unreduziert, so daß das entstehende Natriumsulfid mehr als 1 At. Schwefel enthält. GAY-LUSSAC. Es wird bei der Reduktion CO_2, nicht aber CO entwickelt. UNGER (*Ann.* **63**, 240). SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, 412). Der Rückstand ist ein Gemenge von Na_2S und Na_2S_2 mit Na_2CO_3, nach $7Na_2SO_4 + 13C = 3Na_2S + 2Na_2S_2 + 2Na_2CO_3 + 11CO_2$ gebildet. A. STROMEYER (*Ann.* **107**, 372). Ueberschüssige Kohle reagiert unter Glühhitze nach: $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$; bei 1150°—1300° nach $3Na_2SO_4 + 6C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + Na_2S + 4CO_2 + CO$. MACTEAR (*Chem. N.* **37**, 271). – Durch CO wird es nicht oder erst bei höherer Temp. als K_2SO_4 reduziert. STAMMER (*Pogg.* **82**, 135; *J. B.* **1851**, 307). Leitet man CO über glühendes Na_2SO_4, so wird Natriumsulfid gebildet. Leitet man dasselbe über ein glühendes Gemenge von Natriumsulfat und Kieselsäure, so entweichen CO_2 und SO_2; der Rückstand enthält Natriumsilikat und Natriumsulfid. Ein Gemenge von 1 T. Na_2S, 3 T. Na_2SO_4 und 4 T. Kieselsäure entwickelt beim Glühen SO_2 und bildet klares Wasserglas. SCHOTT (*Dingl.* **215**, 535; *Techn. J. B.* **1875**, 658). Die Reduktion durch CO beginnt bei der Temp. des schmelzenden Glases und erzeugt Na_2S und CO_2 BERTHELOT. — Wird unterhalb 500° von H reduziert unter Bildung von W., NaOH, S und H_2S. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 1890, 397). — Wird von Bor bei dunkler Rotglut reduziert. MOISSAN. — Ein anhaltender Strom gasf. HCl verwandelt es bei dunkler bis Kirschrotglut unter Freiwerden von H_2SO_4 völlig in NaCl. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **78**, 593). Das wasserfreie Salz wird durch Salzsäuregas bei niederen Tempp. nicht verändert, KANE (*Phil. Mag.* [3] **8**, (1836) 353), bei höheren Tempp. in Chlorid verwandelt; Glaubersalz schmilzt dagegen im HCl-Strom unter Temperaturerniedrigung (—17°) und erhitzt sich dann wieder auf 53 - 55°, während sich NaCl abscheidet. HENSGEN (*Ber.* **1876**, 1671). BOLLEY (*Ann.* **75**, 241; *J. B.* **1850**, 274). Vgl. auch COLSON (*Compt. rend.* **123**, 285). — Glühen mit NH_4Cl verwandelt nach H. ROSE (*Pogg.* **85**, 443) vollständig, nach E. NICHOLSON (*Chem. N.* **26**, 147) nur zu 1 bis 3% in NaCl. Beim trockenen Erhitzen mit NH_4Cl entweicht zuerst NH_3, während NaCl und $NaHSO_4$ entsteht. In zweiter Phase entweicht dann HCl, während Na_2SO_4 zurückgebildet wird. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 948). — Einwirkung von wasserfreier HFl vgl. Bd. I, HFl. — Zersetzt sich beim Calcinieren mit $CaCO_3$ SCHEURER-KESTNER. KOLB. Gegen DUMAS (*Traité* **2**, 490), welcher diese Zers. bei der Sodafabrikation annahm. — Das Gemenge mit Al_2O_3 verändert sich nicht bei anhaltendem Weißglühen, außer bei Gegenwart von W., wobei unter Entwicklung von SO_2, $Al(ONa)_3$ gebildet wird. TILGHMAN. In der Muffel läßt sich auch bei Anwendung von überschüssigem Al_2O_3 nur ein Teil des Na_2SO_4 in Aluminat verwandeln, bei Zusatz von Kohle erfolgt jedoch die Umwandlung leicht. WAGNER (*Regesten der Sodafabr* **1866**, 51). — Ein Gemenge von SiO_2 und Kohle bildet in der Glühhitze Wasserglas. v. BEADER. BUCHNER. — Durch Schmelzen mit metallischem Eisen vollzieht sich die Reaktion: $6Na_2SO_4 + 19Fe = 4Na_2O + 2(Na_2S,2FeS) + 5Fe_3O_4$. A. STROMEYER (*Ann.* **107**, 361). Na_2SO_4 wird durch Glühen mit Eisen nach der Gleichung: $Na_2SO_4 + 3Fe = Na_2O + Fe_2O_3 + FeS$, durch Glühen mit überschüssigem Zink unter Bildung von Na_2S und ZnO zerlegt. D'HEUREUSE (*Pogg.* **75**, 266; *J. B.* **1847 u. 1848**, 372). Ferrioxyd zerlegt erst bei

hoher Temp. unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Natriumferrat, welches mit Wasser in NaOH und hydratisches Fe_2O_3 zerfällt. Wagner. — Das trockne Salz wird durch flüssiges CO_2 nicht verändert, Cailletet (*Compt. rend.* **75**, 1271; *Ann.* **167**, 74). — Es verschluckt unter hohem Druck, indem es aufschwillt, viel NH_3, verliert es aber rasch an der Luft. Weyl (*Pogg.* **123**, 362). Unl. in flüss. NH_3. Franklin u. Kraus (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 829).

Die Kristalle des wasserfreien Na_2SO_4 beschlagen an der Luft durch Anziehen von Wasser. — Unter der Mutterlauge bewahrt, nehmen sie W. auf und verwandeln sich (bei Luftabschluß) in Heptahydrat. Loewel. Das verwitterte Salz zerfließt in gesättigt feuchter Luft in 80 Tagen. R. Brandes (*Schw.* **51**, 430). Mulder.

	Wasserfrei.		Berzelius.	Longchamp.	Kirwan.	Wenzel.	Dalton.
Na_2O	62.1	43.67	43.72	43.86	44	44.3	45.2
SO_3	80.1	56.33	56.28	56.14	56	55.7	54.8
Na_2SO_4	142.2	100.00	100.00	100.00	100	100.0	100.0

Analysen des Thenardits s. bei Dana (*System*, 6. Aufl. 896). — Da unter 33° verwittertes Glaubersalz eine übersättigte Lsg. zum Kristallisieren bringt, nicht aber das durch Erhitzen über 33° entwässerte, so nimmt de Coppet (*Compt. rend.* **73**, 1324; *J. B.* **1871**, 35) die Existenz zweier Modifikationen des wasserfreien Salzes an.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Scheidet sich beim Erhitzen der bei 30° gesättigten Lsg. des Salzes mit 10 H_2O ab und wurde früher für wasserfrei gehalten. Verliert bei schwachem Erwärmen leicht W. und hinterläßt wasserfreies Salz. Thomsen (*Ber.* **11**, (1878) 2042). de Coppet (*Ber.* **12**, (1879) 248) bestreitet die Existenz dieses Salzes.

γ) *Mit $2^1/_2$ und 3 Mol. H_2O.* — Diese Salze erhielt H. Rose (*Pogg.* **82**, 552; *J. B.* **1851**, 300) durch Umkristallisieren von $Na_3H(SO_4)_2$ (S. 333).

δ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man löst 22 T. von ε) in 10 T. h. W., verschließt den Kolben, welcher die Lsg. enthält, noch heiß mit einem doppelt durchbohrtem Kork, durch welchen zwei abwärts gebogene Glasröhren gesteckt sind, läßt erkalten und überschichtet die Lsg. durch Einsaugen mit ihrem doppelten Volum vorher auf 40° erwärmten A. von 0,835 spez. Gew. Die bereits beim Erkalten der wssr. Lsg. gebildeten Kristalle des Heptahydrats vermehren sich in dem Maße, wie die Flüssigkeiten sich vermischen, bleiben durchsichtig klar und lassen sich durch Pressen von anhängendem A. befreien, ohne daß sich ε) beimengt. Erst an der Luft werden sie undurchsichtig. Loewel (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 334; *J. B.* **1851**, 333). — Vierseitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen, durchsichtig und viel härter als ε). Faraday (*Quart. J. of Sc.* **19**, 152; *Pogg.* **6**, 82). Fig. 18. Die Messungen lassen unentschieden, ob die Kristalle tetragonal oder rhombisch sind. Doch hält Marignac die letztere Ansicht, (welcher auch de Coppet (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 146) beipflichtet) wegen einer öfter auftretenden Verlängerung für wahrscheinlicher. Dann sind beobachtet: ∞P (M), $\infty \bar{P}3$ (n), $\infty \breve{P}\infty$ (b), $\breve{P}\infty$ (e), $^1/_3\breve{P}\infty$ (o). — b : M = 133° bis 135°; b : n = 107° bis 109°; M : e = 118°30 bis 119°; b : a = 133° bis 135°; b : o = 107° bis 109°. Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 43; *J. B.* **1857**, 138). Die Kristalle werden an der Luft trübe, matt und selbst rauh. Marignac. Auch unter ihrer Mutterlauge werden sie weiß, wenn bei Bewegung oder Luftzutritt aus ihr Dekahydrat anschließt; selbst dann wenn man die überstehende Flüssigkeit mit warmen W. mischt, dieses Gemisch abgießt und die Kristalle mit einem Stabe berührt, verbreitet sich die Undurchsichtigkeit [illegible] der Berührung aus strahlig durch die ganze K[illegible] wärmt und durch Bildung von Dek[illegible] 166). Die Kristalle werden bei +[illegible]

Fig. 18.

bei ihrer Darstellung Gefäße und Lösungen auf 40° erwärmt worden, so bleiben sie unter einer Glocke neben $CaCl_2$ bei 15 bis 28° 25 Tage klar, verlieren aber nachdem sie matt geworden alles Wasser. Beim Trübwerden erwärmen sie sich von 13 auf 23°, die vorher leicht zerbrechlichen Kristalle werden hart und im Innern trocken, indem die in ihnen enthaltene Mutterlauge kristallisiert. LOEWEL. — Dampftension bei 20° 10,5 mm., d. h. weniger als diejenige des Dekahydrats. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 528.

	Kristalle.		FARADAY.	ZIZ.	LOEWEL. a.	LOEWEL. b.
Na_2SO_4	142	52.98	50	45 bis 50	52.3	53.01
7 H_2O	126	47.02	50	55 „ 50	47.7	46.98
$Na_2SO_4,7H_2O$	268	100.00	100	100 bis 100	100.0	100.00

8 Mol. H_2O, welche man früher nach ZIZ und FARADAY in dem Salze annahm, würden 50,35 % betragen, aber bei LOEWEL's Versuchen sank der Wassergehalt um so mehr, je vollständiger er die Bildung des Dekahydrates vermied.

ε) Mit 10 Mol. H_2O. — Die gewöhnlichen Kristalle, wie sie aus den Lösungen an freier Luft sowohl beim Verdunsten, wie beim Erkalten unter 33° anschießen. Völlig verwittertes Glaubersalz schwillt in sehr feuchter Luft zum dreifachen Volum auf und verwandelt sich dann in Kristalle des Dekahydrates mit einem kleinen Ueberschuß von Wasser. GRAHAM (*N. Quart J. of Sc.* 6, 557). Vgl. unten. Beim Kristallisieren findet Ausdehnung statt, um so stärker je verdünnter die Salzlösung war. LEFEBVRE (*Compt. rend.* 70, 684; *C.-B.* 1870, 258). S. auch SELMI (*J. Pharm.* 8, 123; *Berzel. J. B.* 26, 52). — Die Temp. steigt beim Kristallisieren von 0° auf 17°5 bis 18°, SELMI; beim Kristallisieren übersättigter Lösung steigt sie über 32°. LOEWEL. — Sehr große durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems, oft sehr flächenreich und durch vorherrschende Entwicklung der Flächen der Vertikalzone von lang prismatischem Habitus. Fig. 19, a. u. b. Am häufigsten

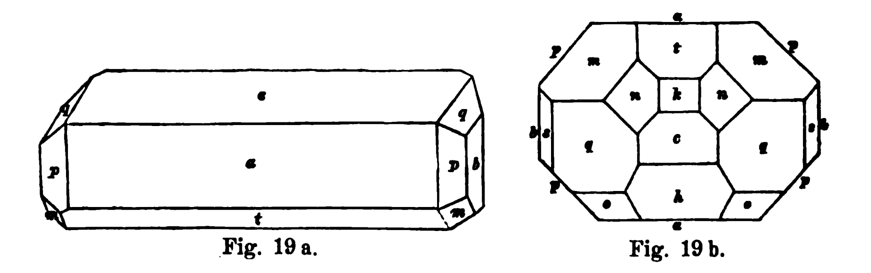


Fig. 19 a. Fig. 19 b.

Kombinationen der Flächen +P (m), ∞P (p), P$\grave{\infty}$ (q), +$\bar{P}$∞ (t), ∞$\bar{P}$∞ (a), ∞P$\grave{\infty}$ (b), 0P (c); seltener und in geringerer Ausdehnung finden sich —P (o), +½P (n), ∞P2 (r), 2P$\grave{\infty}$ (s), —½$\bar{P}$∞ (h), +½P∞ (k). Gemessen: p : p seitlich = *93°29'; q : q oben = 80°24'; a : c = *107°45'; a : t = *130°10'. — Berechnet: p : b = 136°45'; p : a = 133°15'; p : c = 102°4'; q : c = 130°18'; q : b = 139°42'; s : c = 112°58'; s : b = 157°2'; q : s = 162°40'; a : h = 132°4'; a : k = 104°41'; c : t = 122°5'; c : h = 155°41'; c : k = 147°34'; h : k oben = 123°15': t : k = 154°31'; o : a + 133°0'; o : b = 124°39'; o : c = 130°12'; o : p = 151°52'; m : a = 117°56'; m : b = 133°24'; m : c = 112°42'; m : p = 145°14'; m : t = 136°36'; n : n über k = 118°10'; n : a = 102°34'; n : b 120°55'; n : c = 136°24'; n : k = 149°5'; m : n = 156°18'. Leicht spaltbar nach ∞$\bar{P}\bar{\infty}$, welches auch Zwillingsebene ist. HAIDINGER (*Mohs Grundriss der Miner.*). BROOKE (*Ann Phil.* 23, 21). RAMMELSBERG (*Krystall. Chemie* 88; *Neueste Forschung* 35). — Spez. Gew. 1.481 (Mittel der Bestimmungen; 1.460 ST[illegible] 1.465 SCHIFF, 1.469 PLAYFAIR u. JOULE, 1.471 BUIGNET, 1.52 FILHOL; 1.455 gegen W[illegible] 26°5 FAVRE u. VALSON). — Verwittert an der Luft und verliert alles [illegible] GAY-LUSSAC. MULDER. Die Kristalle verwittern völlig in Luft von 14[illegible] punkt bei 9°5 liegt, nicht mehr in solcher, deren Taupunkt über 10° liegt. Sie kommen bei 33° dem größeren Teile nach in Fluß, indem

wasserfrei ausscheidet, ein anderer in dem ausgetretenen W. gelöst bleibt. Faraday. Loewel. Schmp. 32.39°. Löwenherz (*Z. physik. Chem.* **18**, 70); 32.484°. Richards (*Z. physik. Chem.* **26**, 680). Schmp. und Uebergangstemp. in das wasserfreie Salz 32.383° ± 0.001. Richards u. Wells (*Z. physik. Chem.* **43** (1893) 465). — Dissoziationstension des Kristallwassers bei 20° 27.8 mm. Lescoeur (*Compt. rend.* **103**, 1260). Während der ganzen Dauer des Schmelzens ändert sich die Tension des Wasserdampfes nicht. Debray (*Compt. rend.* **66**, 194).

	Kristalle		Kirwan.	Berzelius.	Wenzel.	Brandes u. Firnhaber.
Na_2O	62	19.25	18.48	19.24	19.5	19.1
SO_3	80	24.84	23.52	24.76	24.3	24.4
$10H_2O$	180	55.91	58.00	56.00	55.2	56.5
$Na_2SO_4,10H_2O$	322	100.00	100.00	100.00	99.0	100.0

Ein von Tomlinson (*Ber.* **5**, 227) angenommenes, nach ihm anscheinend wasserreicheres Hydrat ist nach de Coppet (*Das.* **5**, 299) Eis mit Na_2SO_4, 7 H_2O.

ζ) *Wässrige Lösung.* — Aus der wssr. Lsg. kristallisiert Na_2SO_4 bei Tempp. unter 33° bald mit 7, bald mit 10 Mol. H_2O, bei höherer Temp. (vgl. oben) wasserfrei. Vgl. jedoch β). Das Dekahydrat kristallisiert in in der Regel aus den unter 32 bis 33° dargestellten Lsgg.; ferner aus heiß bereiteten Lsgg., falls diese bei ungehindertem Luftzutritt erkalten und meist bei —8°. Hat man dagegen das wasserfreie oder wasserhaltige Salz bei Temperaturen über 33° in Lsg. gebracht, oder ersteres vor dem Lösen erhitzt, oder erhitzt man die bereits fertige Lsg. nachträglich und läßt bei Abschluß staubhaltiger Luft erkalten, so bleiben die Lsgg. beim Erkalten nicht unter —8° übersättigt, oder lassen nur Heptahydrat anschießen. Zuweilen scheiden auch Lsgg., die nur auf 15 bis 18, 26, oder 29 bis 30° erhitzt waren, beim Abkühlen bei Luftabschluß Heptahydrat ab. Allgemein beginnt die Abscheidung dieser Kristalle erst unterhalb der Temp., bei welcher die Lsgg. für dieses Salz gesättigt sind; so setzen Lsgg., welche für 26, 18 und 8° gesättigt sind, erst bei 18, 8 und 0° Kristalle ab. Loewel. Bringt man in einem verschlossenen Gefäß vorher erhitzte Glaubersalzlösungen bei —15 bis 20° zum Gefrieren, so entsteht meist neben Eis und neben etwa vorhandenem Heptahydrat auch Dekahydrat, zuweilen jedoch nur ersteres Salz. Loewel. In anderen Fällen lassen sich übersättigte Glaubersalzlösungen auf —15°75 abkühlen, ohne Kristalle abzuscheiden, wie sie überhaupt keinen festen Erstarrungspunkt zeigen. de Coppet (*Bull. soc. chim.* [2] **17**, 147). Dieselbe Lsg. kristallisierte nach de Coppet (*Bull. Soc. Vaudoise des sciences nat.* **37**, [1901] 455), bei ganz verschiedenen Temp. zwischen +6° und —13,3°. — Kristallisation übersättigter Lösungen findet auch bei Gegenwart filtrierter, also staubfreier Luft, sowie im luftverdünnten Raume statt. Martini (*Riv. sc.-indust.* **24**, 205; *Ann. Phys. Beibl.* **17**, 284).

Die Löslichkeit des Dekahydrates in W. steigt von 0 bis 34° mit der Temp. Es vermag sich auch in übersättigten Lsgg. noch weiter aufzulösen. Mac Gregor (*Chem. N.* **64**, 77). Bei 34° und höherer Temp. verwandelt es sich in wasserfreies Salz, bei Gegenwart von viel NaCl schon bei niedrigerer Temp. Seidell (*Americ. Chem. J.* **27**, 52). Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes steigt umgekehrt beim Abkühlen von 103.17°, dem Siedpunkte der gesättigten Lsg., bis auf 18 bis 17° fortwährend an. Unterhalb letzterer Temp. kann das wasserfreie Salz bei Gegenwart von W. nicht bestehen, sondern verwandelt sich in Heptahydrat, falls nicht etwa freier Luftzutritt (oder Einlegen von Kristallen) Bildung des Dekahydrats bedingt. Eine Angabe von Wyrouboff

[illegible] [3] **25**, 105), nach welcher aus einer ungesättigten Lsg. von

[illegible] A. Glaubersalz gefällt wird, während aus einer

[illegible] Na_2SO_4 unter ganz gleichen Bedingungen

wasserfreies Salz ausfällt, ist nach HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **42**, 202), nicht richtig. — Das Heptahydrat löst sich von 0 bis 26° in steigender Menge, bei dieser letzteren Temp. am reichlichsten in W., und geht bei 27° in wasserfreies Salz über. LOEWEL. Somit zeigt das Na_2SO_4 für die Temp. von 0 bis 18° eine zweifach, von 18 bis 26° eine dreifach, von 26 bis 34° wiederum eine zweifach verschiedene und oberhalb dieser Temp. stets eine und dieselbe Löslichkeit, wie aus folgendem hervorgeht.

1. Erhitzt man die Kristalle des Dekahydrats bis zum Schmelzen und hierauf bis zum Sieden der Flüssigkeit, verschießt und läßt erkalten, so löst sich dabei ein um so größerer Teil des beim Erhitzen abgeschiedenen wasserfreien Salzes, je näher die Lsg. der Temp. von 18° kommt. Unter 18° würde Heptahydrat erscheinen. Die in dieser Weise gesättigten Lsgg. enthalten auf 100 T. W. bei:

18	20	25	26	30	33	34	36°	
53.25	52.76	51.53	51.31	50.37	49.71	49.53	49.27	Na_2SO_4,

also auch für die zwischen 18 und 33° liegenden Tempp. um so weniger, je höher die Temperatur ist.

2. Läßt man die von ungelöstem Salz freie, kochend gesättigte Lsg. bei Luftabschluß auf 0° erkalten, bis sich Kristalle von Heptahydrat gebildet haben, entfernt mit Hilfe einer vorher erhitzten Pipette den größeren Teil der Mutterlauge und erwärmt den Rest mit den nunmehr im Ueberschuß vorhandenen Kristallen, so lösen sie sich zwischen 0 und 26 bis 27° in steigender Menge, am reichlichsten bei letzterer Temp., so daß die dann erzeugte Lsg. auf 100 T. W. 56 T. Na_2SO_4 enthält. Die ungelöst gebliebenen Kristalle des Heptahydrats beginnen bei 27° sehr langsam, bei höherer Temp. rascher zu schmelzen und bewirken die Abscheidung von wasserfreien Krusten, dadurch den Gehalt der Lsg. allmählich bis auf den normalen (3) erniedrigend. Die so zwischen 0 und 26° bereiteten Lsgg. enthalten auf 100 T. W. bei

0	10	13	15	16	17	18	19	20	25	26°	
19.62	30.49	34.27	37.43	38.73	39.99	41.63	43.35	44.73	52.94	54.97	Na_2SO_4,
entsprechend:											
44.84	78.9	92.9	105.8	111.4	117.0	124.6	133.0	140.0	188.5	202.6	$Na_2SO_4,7H_2O$.

3. Lösungen, welche man durch Schütteln der Kristalle des Dekahydrats mit W. von der richtigen Temp. darstellt, hat, enthalten auf 100 T. W. bei:

0	10	15	18	20	25	26	30	33	34°	
5.02	9.00	13.20	16.80	19.40	28.00	30.0	40.0	50.76	55.0	Na_2SO_4,
entsprechend:										
12.16	23.04	35.96	48.41	58.35	98.48	109.81	184.1	323.1	412.2	$Na_2SO_4,10H_2O$.

Bei dieser letzteren Temp. beginnen die Kristalle des Dekahydrats in ihrem Kristallwasser zu schmelzen. Solange noch viel unveränderte Kristalle vorhanden sind, enthält die Lsg. auf 100 T. W. 55 T. Na_2SO_4, doch wird sie in dem Maße, wie das wasserhaltige Salz verschwindet und dagegen wasserfreies erscheint, daran ärmer und enthält nach 6- bis 8-stündigem Erwärmen auf 34° nur noch 49.53 T. Na_2SO_4 auf 100 T. W. In gleicher Weise kann man bei 36 bis 40° vorübergehend Lösungen mit 55 bis 56 Na_2SO_4 auf 100 W. erhalten, deren Gehalt aber bei dieser Temp. noch rascher als bei 34° auf den normalen sinkt. — Das bei 100 bis 150° entwässerte Salz, mit $1^1/_4$ bis $1^2/_3$ T. W. übergossen (wobei es zu einem harten Kuchen gesteht), liefert zwischen 0 und 30 bis 32° Lsgg. von demselben Gehalt wie das Dekahydrat. Aber bei 34° wird aus ihm keine Lösung mit 55, sondern nur eine solche mit 49.53 Na_2SO_4 auf 100 T. W. erhalten. LOEWEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, 32).

4. Bei mehr als 34° lösen, wie MULDER (*Scheikund. Verhandel.* Rotterdam 1864, 120) aus GAY-LUSSAC's Versuchen (*Ann. Chim. Phys.* **11**, 312) und einzelnen eigenen berechnete, 100 T. W. von

35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	103°5	
50.2	48.8	47.7	46.7	45.9	45.3	44.8	44.4	44	43.7	43.3	43.1	42.8	42.5	42.2	Na_2SO_4.

Die Löslichkeit nimmt zwischen 160 und 250° wieder zu. TILDEN u. SHENSTONE (*J. Chem. Soc.* **35**, 345; *Ber.* **16**, 2486).

Tabellen über die Löslichkeit des Na_2SO_4 in W. gaben ferner BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* **7**, 151), über spez. Gew., Prozentgehalt und Siedepunkt der Lösung BRANDES u. GRUNER (*Br. Arch.* **22**, 148). Einzelne Löslichkeitsbestimmungen E. PFAFF (*Ann.* **99**, 224; *J. B.* **1856**, 275); C. MÖLLER (*Pogg.* **117**, 386; *J. B.* **1862**, 11); DIACON (*J. B.* **1866**, 61).

Uebersättigte Lösungen gestehen bei —8° VIOLETTE, GERNEZ, bei —7 bis 8° BAUMHAUER. Vgl. auch S. 327, auch RÜDORFF (*Pogg.* **145**, 601).

Die meisten Untersuchungen über *übersättigte Lösungen* sind mit Na_2SO_4 angestellt und

finden sich an folgenden Orten: *Dieses Handbuch* 5. Aufl. I. 9. LOEWEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 62; *J. B.* **1850**, 294; *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 334; *J. B.* **1851**, 331). Gegen GOSTYNSKY (*Compt. rend.* **32**, 717) und SELMI (*Compt. rend.* **32**, 909; *Compt. rend.* **33**, 10; *J. B* **1851**, 334; *Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, 155 u. 179; *J. B.* **1852**, 358; *Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, 32; *J. B.* **1856**, 321); LIEBEN (*Ber. Wien. Akad.* **12**, 771; *J. B.* **1854**, 322); H. SCHIFF (*Ann.* **106**, 111; *J. B.* **58**, 50; *Ann.* **111**, 68; *J. B.* **1859**, 53); TERREIL (*Compt. rend.* **51**, 504; *J. B.* **1860**, 49); VIOLETTE (*Compt. rend.* **60**, 833 u. 973; *J. B.* **1865**, 74); GERNEZ (*Compt. rend.* **60**, 833; **61**, 71, 289 u. 847; *J. B.* **1865**, 74 u. 78; *Compt. rend.* **78**, 283); JEANNEL (*Compt. rend.* **61**, 412; **62**, 37; *J. B.* **1865**, 77 u. 79); LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, 173; *J. B* **1866**, 68); BAUMHAUER (*J. prakt. Chem.* **104**, 449; *J. B.* **1868**, 41); TOMLINSON (*Chem. N.* **18**, 2; *J. B.* **1868**, 43; *Chem. N.* **20**, 277; *J. B.* **1869**, 51; *Phil. Mag. J.* [4] **40**, 221, 224 u. 295; *J. B.* **1870**, 44). Gegen GRENFELL (*Chem. N.* **22**, 87) und LIVERSIDGE (*das.* **22**, 90 u. 97); *das.* **21**, 52; **22**, 97, 109, 265 u. 280; *J. B.* **1870**, 44; *Chem. N.* **24**, 64; *J. B.* **71**, 36; *Ber.* **5**, 227); DE COPPET (*Compt. rend.* **73**, 1324; *C-B.* **1871**, 401 u. 817; *J. B.* **1871**, 35; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, 146; *Compt. rend.* **76**, (1873) 434; **78**, 194 u. 498; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, (1872) 146; **21**, (1874) 561; [3] **25**, (1901) 388); LIVERSIDGE (*Ber.* **5**, 941); SCHERBATSCHEFF (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 413; *C. B.* (1889) **1**, 275); DELACHARLONNY (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1307); NICOL (*Phil. Mag.* [5] **19**, (1885) 453; **20**, 295).

Die Löslichkeit des Glaubersalzes wird durch Zus. von Harnstoff erhöht, die des wasserfreien Salzes durch Harnstoff erniedrigt. LÖWENHERZ (*Z. physik. Chem.* **18**, 70). Die gesättigte Lsg. siedet bei 103°17 LOEWEL, 103°5 MULDER, 105° KREMERS, 100°5 GRIFFITH, 100°8 GERLACH. Siedepunkt der wäßrigen Lösung:

g Na_2SO_4 in 100 g Wasser:	0	9.5	18	26	33	39	44.5	46.7
Siedetemp.:	100	100.5	101	101.5	102	102.5	103	103.2.

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 430); auch SAKURAI (*Chem. N.* **65**, (1892) 248).

Die kochend ges. Lsg. bedeckt sich, wenn sie an der Luft erkaltet, mit einer dünnen Kruste von wasserfreiem Salz; bei 30 bis 29° erscheinen Kristalle von Dekahydrat, indem das wasserfreie Salz verschwindet. Die bei 50° gesättigte Lsg. setzt bei 29°5 Dekahydrat ab, wobei sich ihre Temp. auf 31° erhöht und lange zwischen 29 und 31° konstant bleibt. Kühlt sich letztere Lsg. unter einer Glasglocke ab, so kristallisiert beim Erkalten nichts oder nur Dekahydrat, aber dieselben oder die entsprechenden Umstände, welche die Kristallisation des Natriumkarbonats mit 10 Mol. H_2O (vgl. 325—27) einleiten, bewirken auch hier die Entstehung der Kristalle des Dekahydrats. LOEWEL. Die übersättigten Lsgg. erkalten langsamer als Wasser, namentlich erhält sich ihre Temp. lange zwischen 5 und 6°. A. TERREIL (*Compt. rend.* **51**, 504; *J. B.* **1860**, 49). — Der Gefrierpunkt zeigt sich für je 1 g Na_2SO_4 in 100 ccm W. um 0.297° erniedrigt. RÜDORFF (*Pogg.* **116**, 55; *J. B.* **1862**, 20). Bei mehr als 4 g ist die Erniedrigung geringer, bei m = 20 ist c/m = 0.225. DE COPPET. Vgl. $Na_2CO_3,10H_2O$. — Dampfdruckerniedrigung der Lsg. = 0.0023. f. WÜLLNER (*Pogg.* **103**, (1858) 529); PAUCHON (*Compt. rend.* **89**, (1879) 752); TARUGI u. BOMBARDINI (*Gazz. Chim. Ital.* **30**, (1900) 40). Gefrierpunktserniedrigung 0.249; molekulare: 35.4. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, 404).

Spezif. Wärme der Lsg. von Na_2SO_4 in

65	100	200 T. W.:
0.892	0.920	0.955

THOMSEN (*Pogg.* **142**, 337);

desgl. von 2 Aeq. Na_2SO_4 in ... 100 200 T. W.:

bei 19—24°: Spez. Wä ... 0.9[illegible]76
Mol. W ... [illegible]

bei 21—52°: Spez.
Mol.

MARIGNAC (*Arch. sc. phys. nat.*

Spez. Gew. wssr. Lsgg. von Na_2SO_4 bei 15°.
Nach Gerlach (*Z. anal. Chem.* 8, 287).

Proz.	Na_2SO_4	$Na_2SO_4, 10H_2O$	Proz.	$Na_2SO_4, 10H_2O$	Proz.	$Na_2SO_4, 10H_2O$
1	1.0091	1.004			21	1.086
2	1.0182	1.008	12	1.047	22	1.090
3	1.0274	1.013	13	1.052	23	1.094
4	1.0365	1.016	14	1.056	24	1.098
5	1.0457	1.020	15	1.060	25	1.103
6	1.0550	1.024	16	1.064	26	1.107
7	1.0644	1.028	17	1.069	27	1.111
8	1.0737	1.032	18	1.073	28	1.116
9	1.0832	1.036	19	1.077	29	1.120
10	1.0927	1.040	20	1.082	30	1.125
11	1.1025	1.044				

Spez. Gew. der Lösung bei 17.5°. Barnes u. Scott (*J. of phys. Chem.* 2, (1898) 536).

% Na_2SO_4:	13.06	10.68	6.762	2.599	1.818	0.5204
Dichte:	1.1226	1.0990	1.0615	1.0225	1.0154	1.0037.

Tabellen von H. Schiff (*Ann.* 108, 326; *J. B.* 1858, 37; *Ann.* 110, 70; *J. B.* 1859, 42); W. Schmidt (*Pogg.* 102, 130; *J. B.* 1857, 138). Die bei 15° ges. Lsg. zeigt 1.10847 Michel u. Krafft, 1.119, die bei 16° gesättigte 1.1162 spez. Gew. Stolba. Die bei 10° gesättigte (übersättigte, Kraut) Lsg. enthält auf 100 W. 29.00 Na_2SO_4 und zeigt 1.1259 spez. Gew. Karsten. — Ueber Volumveränderungen der Lsgg. beim Erwärmen s. Kremers (*Pogg.* 114, 41; *J. B.* 1861, 60); Marignac (*N. Arch. ph. nat.* 39, 273; *J. B.* 1870, 108).

Nach Mac Gregor ist das spez. Gew. bei verschiedenen Tempp. gleich dem spez. Gew. des W. bei der betr. Temperatur + 0.0091267 p, wobei p den Proz.-Gehalt wasserfreies Salz bedeutet. — Das Volum der wssr. Lsg. bei Tempp. bis 150° beträgt, wenn m die Anzahl von Grammen Na_2SO_4 in 10 ccm W. bedeutet:

m	
1.72	$v = 1.0524 + 0.000868(t-110) + 0.0000022(t-110)^2$.
3.46	$v = 1.0533 + 0.000815(t-110) + 0.0000025(t-110)^2$.

Zepernick u. Tammann (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 669). Der Ausdehnungskoeffizient der Lsg. beträgt unter 34° 0.000470, beim Umwandlungspunkt sinkt er auf 0.000385. Nicol (*Ber.* 15, 1931).

Die Zähigkeit der Lsg. nimmt von 20—40° regelmäßig ab, die Temp. von 33° ist durch keinerlei Aenderung der Kurve gekennzeichnet. d'Arcy (*J. Chem. Soc.* 69, 993). — Innere Reibung einer Normallösung 1.230. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* 1, 285). — Spez. Brechungsvermögen 0.1698. Forster (*Wiedem. Ann. Beibl.* 5, 656). — Optische Refraktion einer verd. Lsg. $\mu = 0.271$; Mol. Refr. 38.5, Doumer (*Compt. rend.* 110, 41); vgl. ferner Kanonnikoff (*J. prakt. Chem.* 12, (1885) 31, 321); Le Blanc u. Rohland (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 261). Ueber Molekularrefraktion: Gladstone u. Hibbert (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 831). —

Magnetische Drehung in wssr. Lsg.:

Molekulare Zusammensetzung	Prozentische Zusammensetz.	Drehung bei 15°	Molekulardrehung	Molekulardrehung — Wasser
$Na_2SO_4 + 21.928H_2O$	26.38	1.0556	24.881	2.953
$Na_2SO_4 + 41.375H_2O$	16.01	1.0394	44.256	2.881
$Na_2SO_4 + 57.480H_2O$	12.21	1.0295	60.349	2.869
		Bestimmung bei 88.9°:		
$Na_2SO_4 + 21.928H_2O$	26.38	1.0539	25.042	3.114
Dreh. red. auf 15°	—	1.0624	25.042	3.114

W. H. Perkin (*J. Chem. Soc.* 63, 57).

Elektrolyse von Na_2SO_4-Lsg.: Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 805). Elektrische Leitfähigkeit der Lsg.: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1, 145; **26**, (1885) 161); Krannhals (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 250); Klein (*Wiedem. Ann.* **27**, (1886) 151); Berggren (*ibid.* **1**, (1877) 499); Trötsch (*ibid.* **41**, (1890) 259); Vincentini (*Atti Acad. Torino* **20**, (1884—1885) 869); Heim (*Wiedem. Ann.* **27**, (1868) 643); Lenz (*Mém. Acad. St. Pétersb.* [5] **26**, Nr. 3). — Ueber Leitfähigkeit von Gemischen mit Kaliumsulfat: Archibald (*Trans. of the Nova Scot. Inst. of science* **9**, (1897) 291; *Z. Elektrochem.* **5**, 33). — Potentialdifferenz einer normalen Lsg. von Na_2SO_4 gegen 10%ige H_2SO_4 —0.148 Volt, gegen gewöhnliche HNO_3 des Handels —0.677 Volt, gegen reine HCl des Handels —0.575 Volt, gegen 20%ige KOH +0.052 Volt, gegen 60%ige KOH +0.154 Volt, gegen eine 33%ige Lsg. von $ZnSO_4$ und eine ges. Lsg. von $CuSO_4$ unmerklich. Bichat u. Blondlot (*Compt. rend.* **97**, 1202, 1293). — Sonstige Eigenschaften der Lsg.: Forchheimer (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 20); Schmidt (*Monatsh.* **11**, (1890) 35); Valson (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103); Nicol (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 389); Schuhmeister (*C.-B.* (1879) 369).

Die Lsg. liefert mit KCl oder KNO_3 umgesetzt K_2SO_4. Karsten. (vgl. unten) $BaCO_3$ und besonders $BaH_2(CO_3)_2$ bilden $BaSO_4$ und Na_2CO_3. Vgl. $BaCO_3$. Die Lsg. von Na_2SO_4 wird durch Kalkmilch nur unvollständig in $CaSO_4$ und NaOH zersetzt. Scheele (*Opusc.* **2**, 170). Gren (*Crell's Ausw. d. n. Entd.* **8**, 111). Unter 2 bis 20 Atmosphären Druck werden 75 bis 80% des Na_2SO_4 durch Kalk kaustisch gemacht. Tessié du Mothy (*Ber.* **5**, 741). Vgl. auch bei Na_2CO_3. Beim Eindampfen einer Lsg., welche auf 63 T. Na_2SO_4 36.5 T. NaOH enthält, zeigt das ausgesoggte Salz einen von 9.5 bis 85.5% steigenden Gehalt an NaOH, endlich hinterbleibt eine schwefelsäurefreie Lsg. von NaOH. J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 122). Eisen wird von der Lsg. unter Oxydation angegriffen. Lunge (*Dingl.* **261**, 131). —

Verhalten der Lsg. von Na_2SO_4 zu den Lsgg. anderer Salze:

α) *Na_2SO_4 mit KNO_3 oder K_2SO_4 mit $NaNO_3$.* — a) Jedes der beiden ersten Salze löst sich in einer ges. Lsg. des anderen anfangs ohne Abscheidung von Kristallen, erst bei mehrstündigem Stehen oder beim Verdunsten scheidet sich K_2SO_4 ab. Karsten (*Philos. der Chemie*, Berlin **1843**, 99 u. 106). — b) Die gesättigte Lsg. von K_2SO_4 nimmt $NaNO_3$ schnell und ohne Abscheidung eines Salzes auf zu einer Lsg., die (bei 18°75?) auf 100 T. W. 7.64 K_2SO_4, 97.76 $NaNO_3$ enthält. — Gesättigtes $NaNO_3$ löst K_2SO_4 nur anfangs klar und verwandelt die eingetragenen Kristalle dann in Nadeln von KNO_3. Karsten. Der Zusatz von $NaNO_3$ zu der Lsg. von K_2SO_4 beraubt die Lsg. ihrer Fällbarkeit durch Salze, welche vorher fällend wirkten. Margueritte (*Compt. rend.* **38**, 304; *J. B.* **1854**, 281).

Bereitet man durch Erwärmen von 50 ccm W. einmal mit 15 g K_2SO_4 und 45 g $NaNO_3$, ein zweites Mal mit 35 g KNO_3 und 45 g kristall. Na_2SO_4 und Abkühlen auf 17°7 und 19°1 zwei Lösungen, so enthält die erstere auf 100 T. W. 107.47, die zweite 58.98 T. Salze gelöst. Beide Lsgg. werden weiter verändert, die erste durch Eintragen von K_2SO_4, wodurch sie schwefelsäurereicher, und von $NaNO_3$, wodurch sie schwefelsäureärmer wird, ohne den Gesamtgehalt an Salzen erheblich zu ändern. Die zweite Lsg. wird durch Eintragen von entwässertem Na_2SO_4 schwefelsäurereicher; KNO_3 verändert ihren Gehalt an Salzen im ganzen und an H_2SO_4 nur wenig. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 572).

β) *Natriumsulfat mit Ammoniumchlorid und Natriumchlorid mit Ammoniumsulfat.* — a) Zerfallenes Glaubersalz löst sich in gesättigter NH_4Cl-Lsg. reichlich, Karsten, Finkener (*Pogg.* **129**, 637; *J. B.* **1866**, 794), und scheidet, wenn es in größerer Menge eingetragen wird, ein Gemenge von viel schwerlöslichem Na_2SO_4 (mit 7 Mol. H_2O) mit wenig NH_4Cl aus. NH_4Cl löst sich in gesättigter Glaubersalzlösung ohne alle Abscheidung. Karsten (*Philos. der Chem.*, Berlin **1843**, 98). S. auch Rüdorff (*Pogg.* **148**, 570), und Natriumammoniumsulfat (S. 345). 100 T. W. enthalten gelöst, α wenn eine bei 10° gesättigte Ammoniumchloridlösung bei 11° mit Na_2SO_4 gesättigt wird, β wenn eine bei 10° gesättigte Glaubersalzlösung bei 11° mit NH_4Cl gesättigt wird, nach Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 216):

	Bei 11°	α	Bei 10°	β
Na_2SO_4	9.7	24.7	—	9.0
NH_4Cl	—	28.9	33.3	31.8
		[illegible]		40.8

Beim Uebergießen eines G[illegible] Salze mit dem gleichen Gewicht W. sinkt die Temp. [illegible] telj. **13**, 10). — b) Die gesättigte Lsg. von (N[illegible] viel $(NH_4)_2SO_4$, wobei erst nach ruhigem St[illegible]

γ) *Natriumsulfat und* [illegible]

NH_4NO_3 in 2 T. W. sinkt die Temp. von 19° auf —8°. HANAMANN (*Pharm. Viertelj.* 11, 10). Eine Lsg. von Na_2SO_4 verliert durch Eintragen von NH_4NO_3 ihre Fällbarkeit durch Salze, welche die Lsg. vorher fällten. MARGUERITTE (*Compt. rend.* 38, 304; *J. B.* 1854, 281).

δ) Schwefelsaures Natrium mit Natriumnitrat. — Die Temp. sinkt, wenn je 1 T. beider Salze in 2 T. W. gelöst wird, von 17 bis 6°. HANAMANN. $NaNO_3$ löst sich in gesättigtem Glaubersalz, ohne Abscheidung von Na_2SO_4 zu bewirken; auch kristallisiertes Glaubersalz löst sich in der gesättigten Lsg. von $NaNO_3$ ohne Abscheidung des gelösten Salzes, aber an der Luft zerfallenes Glaubersalz scheidet $NaNO_3$ ab und wandelt sich später in wasserhaltiges Na_2SO_4 um. KARSTEN (*Philos. der Chem.*, Berlin 1843, 93). — Vgl. auch S. 347.

ε) Natriumsulfat und Kaliumsulfat. — S. 345.

ζ) Natriumsulfat und Kaliumselenat. — Schmilzt man gleiche Moleküle beider Salze zusammen und löst die M. in heißem W., so bilden sich beim Erkalten unter lebhaftem Leuchten Kristalle von der Form des Kaliumsulfats (Natriumkaliumsulfats?), welche beim Erhitzen verknistern und 41.38 K_2O, 9.51 Na_2O, 4.84 SeO_3, 44.68 SO_3 enthalten. H. ROSE (*Pogg.* 52, 588). Also Natriumkaliumsulfat $3K_2SO_4,Na_2SO_4$, in dem ein Teil der Schwefelsäure durch Selensäure ersetzt ist. KRAUT.

η) Natriumsulfat und Kaliumjodid. — Wird eine bei 14°5 gesättigte Jodkaliumlsg. bei dieser Temp. mit Na_2SO_4 gesättigt, so enthält die Lsg. auf 100 T. Wasser:

KJ	139.8	86.3	—
Na_2SO_4	—	2.1	12.9
		88.4	

MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 1864, 161).

Bei 20° gesättigtes NH_3-Wasser löst im Lit. 6.32 g Na_2SO_4. GIRAUD (*Bull. soc. chim.* [2] 43, (1885) 552).

Kalter A. entzieht dem gepulverten Dekahydrat kein W., jedoch hinterlassen bei 37°5 2 T. A., auf 1 Teil der Kristalle einwirkend, ein Salz mit 32.5 % W. (4 H_2O = 33.6). Aus der kalt ges. wssr. Lsg. fällt A. Dekahydrat. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* 7, 151). Aus der übersättigten Lsg. scheidet er anfangs keine Kristalle, später solche mit 7 Mol. W. ab. H. SCHIFF (*Ann.* 106, 111; *J. B.* 1858, 50). Ueberschichten der wssr. Lsg. mit 36 bis 40° warmem A. bewirkt langsam eine Kristallisation des Heptahydrats, kalter A. die des Dekahydrats. LOEWEL. Vgl. oben. — Die bei 15° ges. Lsg. in A. von 10 Gewichtsproz. enthält in 100 T. 14.35, von 20 % 5.6, von 40 % 1.3 T. $Na_2SO_4,10H_2O$. H. SCHIFF (*Ann.* 118, 365; *J. B.* 1861, 87).

Thermische Konstanten: $Na_2 + S + O_4 = Na_2SO_4 + 328.590$ Kal.; $Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4 + 125.590$ Kal.; $Na_2 + O_2 + SO_2 = 257.510$ Kal.; desg. in Lsg. = 186.640 Kal. Na_2O (Lös.) + SO_3 (Lös.) = 31.380 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 100) = 31.740 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 4, 106, 127). H_2SO_4 (fest) + 2NaOH(fest) = Na_2SO_4 (fest) + H_2O (fest) + 69.400 Kal. BERTHELOT. — Hydratationswärme: $Na_2SO_4 + 1H_2O$ .... + 2.360 Kal. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 18, 1). — Hydratationswärme: $Na_2SO_4 + 10H_2O$ + 19.220 Kal. Lösungswärme dieses Hydrates: 18.760 Kal.; 18.100 Kal. BERTHELOT. — Verdünnungswärme ($Na_2SO_4 + 50H_2O$) + $800H_2O$ = —1.480 Kal.; ($Na_2SO_4 + 400H_2O$) + $800H_2O$ = —0.100 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III, 86). — Die Verdünnungswärme verschwindet, wenn man je 400 ccm Wasser zusetzt zu 100 ccm einer Lösung, welche 200 g $Na_2SO_4,10H_2O$ enthält

in:	100	300	500	700	750 ccm H_2O.
bei:	59.5	59.5	57	52	52—53°

COLSON (*Compt. rend.* 124, 1490).

Das wasserfreie Salz löst sich unterhalb 21° unter Absorption von Wärme, bei höherer Temp. auch über 33°, DE COPPET, unter Entwicklung von Wärme, SCHERBATSCHEFF, BERTHELOT (*Compt. rend.* 78, (1874) 1712). Die Temperatursteigerung beträgt bei 40° 2.1°, bei 60° 5.9°, bei 100° 10.4°. DE COPPET (*Compt. rend.* 79, (1874) 167). Lösungswärme in 100 T. W.: 0.22 + 0.0263 (t —15) BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 29, 305. Wärmetönung in W. von 7° = 0. BERTHELOT. Lösungswärme = 0.460 Kal. THOMSEN; = 0.760 Kal. BERTHELOT. — An das entwässerte Salz werden 9 Mol. W. mit einer Energie von je 1.873 Kal. gebunden, das zehnte Mol.

mit 2.360 Kal. THOMSEN. Das bei 150° entwässerte Salz besitzt die Lösungswärme 0.057 Kal., das bis zur Rotglut erhitzte 0.760 Kal., das vorher geschmolzene 0.857 Kal., woraus sich schließen läßt, daß Na_2SO_4, beim Erhitzen über 150° in eine andere Modifikation übergeführt wird, welche Ueberführung erst bei Schmelztemp. vollendet ist. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **1884**, 686). — Das Dekahydrat löst sich unter Wärmeabsorption in W. S. auch S. 326. Beim Vermischen von 20 T. der Kristalle mit 100 T. W. von 12°5 sinkt die Temp. auf 5°7, also um 6°8. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 223). Beim Vermischen von 240 g Glaubersalz mit gleichviel W. von 18° sinkt die Temp. um 7 bis 8°. HANAMANN (*Pharm. Viertelj.* **13**, 7).

b) *Dreiviertelgesättigtes* $Na_3H(SO_4)_2$. — Von THOMSON (*Ann. Phil.* **26**, 436; *Pogg.* **6**, 80) und MITSCHERLICH (*Pogg.* **39**, 198) bemerkt. — Man destilliert aus einer Retorte eine Mischung von 500 g $NaNO_3$ und 550 g H_2SO_4 derart ab, daß die Temp. 100° nicht übersteigt, und gießt die zurückbleibende Flüssigkeit noch heiß von dem unveränderten Salpeter ab. Auch aus H_2SO_4 und NaCl bei gewöhnl. Temp. VOLNEY (*J. Americ. Chem. Soc.* **23**, (1901) 489, 820). — Kristallisiert aus der wssr. Lsg. des halb-gesättigten Salzes. Glänzende luftbeständige kleine, vertikal verlängerte, mitunter nadelförmige Kristalle des monoklinen Systems. Fig. 20. ∞P̄2 (r), ∞P̄4 (s), ∞P̄∞ (a), ∞P∞̀ (b), 0P (P), —P (m), +P (o), —2P̀2 (n), +2P̀2 (p), +½P̀½ (q). — Gemessen: r : r vorn = 99°40′; a : s = 156°50′; a : r = 139°45′; P : a = *102°10′; b : n = 146°20′; b : m = *126°48′; m : m = 106°24′; n : n = 67°28′; b : p = 151°0′; b : o = 132°7′; b : q = 114°20′; a : q = 107°30′; P : m = *136°9′; P : o = 50°20′; P : n = 120°0′; P : p = 65°30′; P : q = 38°32′; a : m = 119°19′; a : o = 76°10′; a : n = 109°57′; a : p = 80°44′. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 45; *J. B.* **1857**, 139).

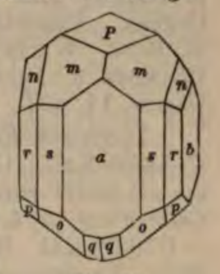


Fig. 20.

			MARIGNAC.
$3Na_2SO_4$	426.5	81.32	80.19
SO_3	80	15.25	
H_2O	18	3.43	4.45
$Na_3H(SO_4)$	524.5	100.00	

Dasselbe Verhältnis von Natrium zu Schwefelsäure, aber noch 1 Mol. W. enthielten Kristalle, welche H. ROSE durch Umkristallisieren des (aus dem Rückstande der Salzsäurebereitung kristallisierenden) halbgesättigten Salzes darstellte. Es sind große rhombische Prismen mit einer auf die stumpfen Seitenkanten gerade aufgesetzten Endfläche, 33.04 Na_2O, 56.9 SO_3. 10.06 H_2O enthaltend (Rechn. für $Na_3H(SO_4)_2$, H_2O 33.22; 57.14; 9.64).

c) *Halbgesättigtes.* $NaHSO_4$. — Durch Erhitzen von 10 T. Na_2SO_4 mit 7 T. konz. H_2SO_4, bis das Gemenge bei dunkler Glühhitze ruhig fließt. BERZELIUS. Bei stärkerer Hitze würde auch Pyrosulfat entstehen. — Die Lsg. dieser M. in 2 T. h. W. oder die Lsg. von Glaubersalz in verd. H_2SO_4 liefert, wenn sie bei 50° verdunstet wird, wasserfreie, durch Abkühlen wasserhaltige Kristalle. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 47; *J. B.* **1857**, 139). —

α) *Wasserfreies.* — Durchsichtige lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* **6**, 331). Triklin. Fig. 21. ∞′P (n), 0P (p) und besonders ∞P′ (m) herrschen vor, sehr untergeordnet ∞P̄∞ (a), ′P̄′∞ (b), ,P̄,∞ (c), ′P̆,∞ (e) und ½′P (o). — Gemessen: m : n = *104°40′; a : m = *141°50′; p : b = *125°20′; p : a = 93°0′; p : c = 58°40′; p : o = 135° ungef.; p : n = *89°40′; p : m = *95°40′; m : b = 133°45′; m : o = 104°10′; m : e = 66° ungef.; m : c = 128°10′. — Berechnet: n : b = 130°29′; a : o = 127°1′; p : e = 127°14′; a : n = 142°50′. — Die Kristalle sind sehr glänzend und bleib[illegible]
an der Luft werden sie rasch [illegible]
MARIGNAC. Spez. Gew. 1.8 THOM[illegible]
u. BÖRNSTEIN; 2.435 bei 13° S[illegible]

geschmolzen nicht an Gewicht, THOMSON, bleiben bei dieser Temp. durchsichtig, schmelzen über 315°, nur eine Spur anhängendes W. entwickelnd, und liefern bei stärkerer Hitze H_2SO_4. GRAHAM. Ein Teil zerfällt in H_2SO_4 und neutrales Salz, ein anderer in W. und pyroschwefelsaures Salz: $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$. KRAUT. — Setzt man $NaHSO_4$ bei einer über 30° liegenden Temperatur einem hohen mechanischen Druck aus, so zerlegt es sich auch chemisch, indem es sich in einen flüssigen Teil, welcher die Hauptmenge des Kristallwassers und ein saureres Sulfat enthält, und in einen festen Teil, welcher ein weniger saures Sulfat enthält, scheidet. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 290). — Unlösl. in flüss. NH_3. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 829).

Leitfähigkeit:						
v	32	64	128	256	512	1024
μ	298.8	343.5	383.0	422.0	457.5	498.0

BARTH (*Z. physik. Chem.* **9** (1892) 176).

W. zersetzt das Salz noch leichter als das entsprechende Kaliumsalz in Na_2SO_4 und verd. H_2SO_4, GRAHAM; an feuchter Luft auf Fließpapier liegend, hinterlassen die Kristalle (oder die von β?) zerfallenes Na_2SO_4. H. ROSE. WITTSTEIN. A. entzieht dem gepulverten Salze alle freie Säure. BRANDES u. FIRNHABER (*Br. Arch.* **7**, 173). O. HENRY u. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* **11**, 437). —

Thermische Konstanten: Neutralisationswärme NaOH(Lsg.) + H_2SO_4(Lsg.) + 14.70 Kal. Desgl. (fest) = 42.70 Kal. Na_2SO_4 (fest) + H_2SO_4 (fest) = ... + 16.00 Kal. Desgl. (Lsg.) = ... — 1.870 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 106, 130). Bildungswärme = 196.310 Kal. Lösungswärme — 0.76 (?) Kal. BERTHELOT, + 1.19 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III, 232). Verdünnungswärme ($NaHSO_4$ + 10 H_2O) + 800 H_2O = 1.00 Kal. THOMSEN (*ibid.* III, 93). — Na_2SO_4 + 2H_2SO_4 (Lös.).... + 2.350 Kal.; Na_2SO_4 + 4H_2SO_4 .... + 2.680 Kal. THOMSEN (*ibid.* I, 100).

			MARIGNAC.
Na_2SO_4	142	59.21	55.16
SO_3	80	33.30	
H_2O	18	7.49	9.17
$NaHSO_4$	240	100.00	

War durch anhängende Säure mechanisch verunreinigt. MARIGNAC.

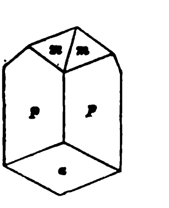


Fig. 22a.

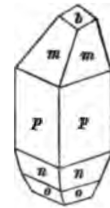


Fig. 22b.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Oft sehr große durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems, die an feuchter Luft W. anziehen. Fig. 22a u. b. Sie erscheinen meist durch vorherrschendes ∞P (p) prismatisch, an den Enden besonders —P (m) und +P (n) entwickelt. Untergeordnet 0P (b), +½P (o), +P̄∞ (a). Gemessen: p : p = 98°20'; b : p = 111°45'; m : p = 152°24'; p : n = 137°33'; p : o = 108° ungef.; m : m = 125°22'; n : n = 97°0'; a : p = 114°20'; a : m = 92°40'. Berechnet: b : a = 62°16'; o : o = 124°42'. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 48; *J. B.* **1857**, 140).

			BRANDES.	MARIGNAC.
Na_2SO_4	142	51.49	51.08	50.41
SO_3	80	28.96	28.46	
$3H_2O$	54	19.55	20.46	21.05
$NaHSO_4,H_2O$	276	100.00	100.00	

β) aus dem Rückstande von der Darst. der Salzsäure kristallisierend, enthielt 50.66 Na_2SO_4, 28.65 SO_3, 20.65 H_2O. H. ROSE (*Pogg.* **82**, 552; *J. B.* **1851**, 300).

d) *Viertelgesättigtes.* $NaHSO_4,H_2SO_4$. — Durch Erhitzen von H_2SO_4 mit $NaHSO_4$ auf 200—300°. BRINDLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1893) 1004). — Kristallisiert beim Erkalten einer Lsg. von 1 T. Na_2SO_4 in nicht ganz 7 T. Schwefelsäurehydrat. Dem Kaliumsalz ähnlich, schmilzt bei etwa 100°. C. SCHULTZ (*Dissert.* Berlin **1868**. 17; *J. B.* **1868**, 153).

			C. Schultz
Na	23	10.55	10.01
3H	2	1.38	1.41
$2SO_4$	192	88.07	89.00
$NaHSO_4,H_2SO_4$	218	100.00	100.52

Nach Lescoeur (*Compt. rend.* **78**, 1044; *Ber.* **7**, 653) werden durch Auflösen von 1 T. trocknem Na_2SO_4 in 3 T. heißer konz. H_2SO_4 lange verwirrte Säulen eines übersauren, aber wasserhaltigen Salzes erhalten, welche bei 90° schmelzen, bei 220° ihr W. verlieren und weniger leicht als das Kaliumsalz zerfließen. Sie enthalten 27.05 Na_2SO_4; 50.28 SO_3, 20.17 H_2O, Summe 97.6 (Rechn. für $NaHSO_4,H_2SO_4$, $3H_2O$ 28.98; 48.98; 22.04). Woher kam das Wasser? Kraut.

M. *Pyroschwefels. Natrium.* $Na_2S_2O_7$. — Bleibt zurück beim Erhitzen von NaCl mit wasserfreier H_2SO_4, Rosenstiehl, (vgl. Bd. I. 1, Pyrosulfurylchlorid). Man behandelt Na_2SO_4 mit SO_3; bei über 150° bildet sich eine zusammengefrittete M., welche nahezu die Zusammensetzung des Pyrosulfats zeigt; Bildung übersaurer Salze, wie beim Kalium, (vgl. S. 59), tritt hier nicht ein. Weber (*Ber.* **17**, (1884) 2501). Entsteht beim Glühen von $NaHSO_4$ (S. 334). – Man erhitzt $NaHSO_4$ im Vakuum auf 260—320°. Baum (*D. R.-P.* 40696). — Man durchtränkt Na_2SO_4 mit einem Ueberschuß von Chlorsulfonsäure und destilliert letztere nach Beendigung der Reaktion ab. 20.4 g Na_2SO_4 nahmen hierbei um 11.7 statt 11.5 g zu. Schulze (*Ber.* **17**, (1884) 2708). — Scheidet sich aus der warm bereiteten Lsg. von Na_2SO_4 in rauchender H_2SO_4 aus, doch zugleich mit $NaHSO_4$. Ein saures Natriumpyrosulfat, $NaHS_2O_7$, wird nicht erhalten. C. Schultz (*Dissert.* Berlin **1868**, 37; *J. B.* **1868**, 153). Findet sich nach Dietzenbacher (*Compt. rend.* **61**, 126; *J. B.* **1865**, 143) im rauchenden Vitriolöl des Handels und wird daraus durch kochende Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Ae. und A. gefällt. — Zerfällt bei lebhaftem Rotglühen in Na_2SO_4 und SO_3.

$Na_2O,8SO_3$ (vgl. S. 59) vermochte Weber nicht zu erhalten.

N. $Na_2SO_4,9H_2O,H_2O_2$. — Man dampft eine Lsg. von Na_2SO_4 in 3 %igem H_2O_2 bei 50° soweit ein, daß die Kristallisation beginnt, und fällt mit Alkohol. Kristalle mit 10.2 % H_2O_2, ber. 10.06 %, verlieren in einer Woche die Hälfte oder mehr Wasserstoffsuperoxyd. Tanatar (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 256).

O. *Perschwefelsaures Natrium.* $Na_2S_2O_8$. — 1. Man trägt in konz. Natronlauge oder konz. Lsg. von Na_2CO_3 festes Ammoniumpersulfat ein und läßt durch Zusatz von A. oder durch Eindunsten im Vakuum kristallisieren; oder man reibt kristallisierte Soda mit festem Ammoniumpersulfat zusammen, wobei sofort ein Brei entsteht, während NH_3 entweicht. Löwenherz (*D. R.-P.* 77340). – 2. Man elektrolysiert mittels Na_2SO_4 als positivem und H_2SO_4 als negativem Elektrolyten, indem man den positiven Elektrolyten von Zeit zu Zeit mit festem Na_2CO_3 neutralisiert. Löwenherz (*D. R.-P.* 81404). — Sehr leicht löslich, kristallisiert schlecht. Löwenherz.

P. *Unterschwefligsaures Natrium, Natriumhyposulfit, Natriumthiosulfat.* $Na_2S_2O_3$. — *Bildung*: Durch Reduktion von Tetrathionat mit H in alkalischer Lsg. Durch Hydrolyse von Tetrathionat in alkalischer Lsg. neben Trithionat. Thatcher (*Z. physik. Chem.* **47**, 691). — Weitere Bildungsweisen vgl. Bd. I, 1, Thiosulfate. — In einer wssr. Lsg., welche gleiche Mol. Na_2S und Na_2SO_3 enthält, erzeugt Jod zunächst $Na_2S_2O_3$ ($Na_2S + Na_2SO_3 + 2 J = Na_2S_2O_3 + 2 NaJ$), welches durch weitere Einwirkung des Jods (in tetrathions. Salz, oder) bei Gegenwart von noch 1 Mol. Na_2SO_3 in trithions. Salz verwandelt wird. $Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + 2 J = Na_2S_3O_6 + 2NaJ$. Umgekehrt wird die Lsg. von trithions. und tetrathions. Kalium durch Natriumamalgam in Kaliumnatriumhyposulfit verwandelt, welches aber durch überschüssiges Natriumamalgam selbst in Sulfit und Sulfid [illegible] (*Ber.* **7**, 1160). — 1. Man zerlegt die bei Regene[illegible] Sodarückständen (vgl. Na_2CO_3) gewonnene Lsg. vo[illegible] $CaSO_4$ absitzen und verdampft die Lauge auf 43[illegible]

$Na_2S_2O_3$ auskristallisiert. M. SCHAFFNER (*Techn. J. B.* 1869, 190; *Polyt. Centr.* 1869, 1017). Hierbei erzeugen W. S. LOSH (*Patent von* 1852; *Techn. J. B.* 1868, 176) und J. TOWNSEND u. WALKER (*Polyt. Centr.* 1861, 1514; *Techn. J. B.* 1861, 172) das CaS_2O_3 durch Oxydation der Sodarückstände an der Luft und ersterer zerlegt mit Soda. E. KOPP (*Soc. Bull. Mulhous.* 1858, Nr. 143; *Techn. J. B.* 1858, 92; *Bull. soc. chim.* [2] 4, 451; *Techn. J. B.* 1865, 246) gewinnt die schweflige Säure durch Verbrennen von H_2S, SCHAFFNER durch Zersetzung eines Teils des CaS_2O_3 mit HCl. — 2. Man erzeugt durch Glühen von 4 T. Glaubersalz mit 1 bis 1 1/2 T. Kohle Natriumsulfid, welches man, mit W. angefeuchtet, in dünnen Lagen der Einwirkung von SO_2 aussetzt. ANTHON. — 3. Durch Verbrennen von H_2S wird SO_2 gewonnen, welche man zugleich mit H_2S in eine feuchte Kammer leitet und dadurch in Schwefel und wäßrige Pentathionsäure zerlegt. Aus letzterer gewinnt man durch Kochen mit NaOH $Na_2S_2O_3$. LUNGE (*Handbuch der Sodaindustrie*, WAGNER's *Handb. d. chem. Technol.*, 9. Aufl., Leipzig 1873) 1, 227 u. 231). — Vgl. auch POWELL u. ATKINS, (*Ber.* 10, 2264); RAYNAUD (*C.-B.* 1887, 375). — 4. Man erhitzt ein trockenes Gemenge von Na_2SO_3 und S, besser von $NaHSO_3$, $NaHCO_3$ und S auf 120—130°. SIDLER (*D.R.-P.* 81347; *D.R.-P.* 84240). — 5. $NaHCO_3$ wird mit einer dem Natrium äquivalenten Menge Schwefel versetzt und hierauf ein Strom von SO_2 und Wasserdampf eingeführt. VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN (*D. R.-P.* 88594). — A. LENZ (*Ann.* 40, 94) sättigt kochende Natronlauge mit S und vermischt mit Na_2SO_3, CAPAUN (*J. prakt. Chem.* 21, 310) leitet schweflige Säure durch die mit Schwefel gesättigte Natronlauge, oder sättigt Na_2SO_3 bei Luftabschluß mit Schwefel. WALCHNER (*Ann.* 46, 235) erhitzt ein Gemenge von 32 T. trockner Soda mit 10 T. S unter Umrühren bis zum Verglimmen, wodurch Na_2SO_3 entsteht, löst in W. und kocht mit Schwefel. Ein ähnliches Verfahren, bei welchem aber das Röstprodukt in mit Schwefel gesättigte Natronlauge eingetragen wird, beschreibt FLECK (*Dingl.* 166, 353; *Techn. J. B.* 1862, 205). — Um das in Natriumsulfitlaugen enthaltene Na_2SO_4 in $Na_2S_2O_3$ überzuführen setzt man Calciumpentasulfid hinzu. CHEM.-ZTG. 21, *Rep.* 39.

a) *Wasserfrei.* — Spez. Gew. bei 4° 1.667. GERLACH (*C.-B.* 1886, 786). Entwässertes Salz beginnt erst bei 400° sich zu zersetzen. BERTHELOT (*Compt. rend.* 96, 146). Lösungswärme: getrocknet bei 200°, in 50 T. Wasser von 13.5° 1.72 Kal.; getrocknet bei 150° in 50 T. Wasser von 7.5° 1.25 Kal.; getr. bei 358°, in 50 T. Wasser von 7.5° 1.48 Kal. BERTHELOT.

b) *Mit 1.5 Mol. H_2O.* — Durch Verdunsten einer übersättigten Lsg. Enthielt 15.6% Wasser. NICOL (*J. Chem. Soc* 51 (1887) 389).

c) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Fällt man eine übersättigte Lsg. mit A., so erhält man eine ölige Schicht, welche beim Behandeln mit 98%igem A. ein Salz mit 3 Mol. W. liefert. An feuchter Luft leicht veränderlich. JOCHUM (*C.-B.* (1885) 642).

d) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Die gewöhnliche Form. Bildet große wasserhelle Säulen des monoklinen Systems.

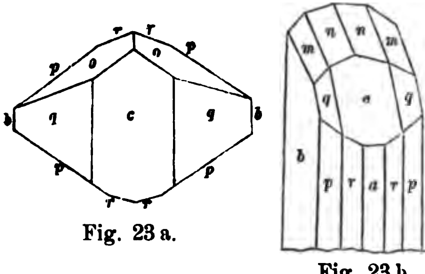


Fig. 23 a. Fig. 23 b.

— Fig. 23 a u. b. Mit $+P$ (o), ∞P (p), $\infty \bar{P}2$ (r), $\frac{1}{2}P\grave{\infty}$ (q), $\infty P\grave{\infty}$ (b), 0P (c). Fig. 23 a. DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 3, 358). Außerdem nach SÉNARMONT (RAMMELSBERG's *Neueste Forschung.* 23) $+ \frac{1}{2}\grave{P}\frac{1}{2}$ (n), $+ \frac{3}{2}\grave{P}\frac{3}{2}$ (m) und $\infty\bar{P}\infty$ (a). Fig 23 b. p : p vorn und hinten = 111°30'; p : b = 124°15'; r : r vorn und hinten = *142°24'; r : b = 108°48'; p : r = 164°33'; c : p = 101°31'; c : r = *103°12'; q : q (oben) = 150°10'; q : c = 165°5'; q : b = 104°55'; o : c = 131°10'; o : b = 115°27'; o : p = 127°19'. — n : b = 103°30'; m : b = 125°45'. Bisektrix normal zu b. Scheinbarer Winkel der opt. Achsen etwa 100°. Deutliche *Dispersion croisée.* SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 41, 337; *J. B.* 1854, 156). — Dimorph. Kühlt man die übersättigte Lösung in einer Kältemischung ab, so kristallisieren lange dünne Nadeln vom Schmp. 32°, während die

gewöhnliche Form bei 47.9° schmilzt. Die dünnen Nadeln sind sehr unbeständig und verwandeln sich schon an der Luft unter teilweiser Schmelzung und Temperaturerhöhung in die gewöhnliche Form. Bei Abschluß von Luftzutritt sind sie haltbar. Impft man mit ihnen eine gesättigte Hyposulfitlösung, so kristallisiert dieselbe in Form der Nadeln. Wahrscheinlich auch klinorhombisch und von ähnlichen Winkeln, wie die gewöhnliche Form. PARMENTIER u. AMAT. (*Compt. rend.* **98** (1884), 735). Spez. Gew. 1.672 BUIGNET, 1.734 SCHIFF, 1.736 bei 10° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren. H. KOPP (*Ann.* **93**, 129; *J. B.* **1855**, 44). Geruchlos, schmeckt kühlend, hinterher bitter, schwach alkalisch und schweflig. VAUQUELLIN (*Scher. J.* **8**, 170). Die unverletzten Kristalle verwittern bei etwa 33°. PAPE (*Pogg.* **125**, 513). Sie schmelzen gegen 45° KOPP, 47.9° RICHARDS u. CHURCHILL (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 313). 48° KREMERS, DEBRAY, 48.1° TRENTINAGLIA, 50° MULDER. Dissoziationsspannung bei 20° 4 mm; bei 40° 8.1 mm. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, (1896) 537). Während der ganzen Dauer des Schmelzens bleibt die Tension ihres Wasserdampfes unverändert. DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 194; *J. B.* **1868**, 76). Beim Schmelzen vergrößert sich das Volum des Salzes um 5.1%. H. KOPP. Die geschmolzene M. bleibt nach dem Erkalten lange flüssig. RAMMELSBERG. Sie verlieren in 2 Monaten im Vakuum über konz. H_2SO_4 fast alles Kristallwasser, den Rest dann bei 100°. LETTS (*Dissertat.* Göttingen **1873**; *J. B.* **1870**, 235). Das Salz wird bei 215° wasserfrei und zersetzt sich bei 220 bis 225° unter Abscheidung von Schwefel, PAPE; bei 200°, BERTHELOT; bei 233°, falls man rasch erhitzt, aber das wasserhaltige Salz kann durch langsames Erhitzen auf 100° zersetzt werden. LETTS. Zersetzt sich beim raschen Erhitzen unter Abgabe von H_2S; im Rückstande findet sich S, Na_2SO_3 und Na_2SO_4. JAQUES (*Chem. N.* **88**, 295). Vgl. auch bei a). Das wasserfreie Salz entwickelt bei stärkerem Erhitzen etwas Schwefel und wird zu einem in der Hitze fast schwarzen, nach dem Erkalten gelbbraunen Gemenge von Na_2S_5 und Na_2SO_4. VAUQUELIN. RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, 298). Dieses dient als Lötrohrreagens. LANDAUER (*Ber.* **5**, 406). Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit Schwefelflamme. CHAUSSIER. Zers. durch Natriumamalgam und Jod s. oben, durch KJO_3 s. bei $Na_2S_4O_6$. Ll. in flüssigem NH_3. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 829).

Vermag lange in überschmolzenem Zustande zu existieren. BLÜMCKE, (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 586). — Die Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes ist proportional seinem Wassergehalt; in der geschmolzenen M. steht, wie aus der Leitfähigkeit hervorgeht, das W. in anderer Beziehung zu dem Salzrest als in den festen Kristallen. KÜSTER u. THIEL, (*Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 401).

Spezif. Wärme des überschmolzenen Salzes bei verschiedenen Temperaturen:

t.	Spez. Wärme.	t.	Spez. Wärme.
94—17°	0.584	55—16°	0.599
83—16°	0.586	47—17°	0.602
83—16°	0.588	36—17°	0.395 (vielleicht 595? EPHR.)
65—16°	0.590	2—13°	0.563

Beim Schmelzpunkt 48° zeigt sich demnach ein Maximum. BRUNER (*Compt. rend.* **121**, 60). — Spez. Wärme des festen Salzes zwischen 11° und 44° 0.447; des geschmolzenen zwischen 13 un[illegible]
bei 9.86° 37.6 Kal. TRENTINAGLIA (*Wiede*[illegible]
indices in den Achsenrichtungen: 1.4886 [illegible]
min. franç. **10**, (1887) 214). — *Thermisc*[illegible]
Elementen: 262.60 Kal., der Lsg. 264.00 [illegible]

[6] 17, 462). Aus S_2O_3 + Na_2 = 25.10 Kal., aus S_2O_2 + Na_2O (Lsg.) = 27.00 Kal. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* 96, 839). Bildungswärme $Na_2, S_2, O_3, 5H_2O$ = 193.990 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III, 233). Lösungswärme —11.73 Kal. THOMSEN, —10.82 Kal. BERTHELOT. Lösungswärme der gewöhnlichen Form —5.8 Kal. BERTHELOT, —5.7 Kal. THOMSEN; der nadelförmigen Modifikation —4.4 Kal. PARMENTIER u. AMAT. — Verschiedene Reaktionswärmen: BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 1, 79; [7] 17, 462; *Compt. rend.* 96, 146; 108, 971). — Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g W. 0.252; molekulare 39.9. RAOULT (*Compt. rend.* 98, 510). — 110 T. des kristallisierten Salzes mit 100 T. W. von 10°7 vermischt, erniedrigen die Temp. auf —8°, also um 18°7. RÜDORFF (*Ber.* 2, 68; *J. B.* 1869, 57). — 100 T. Wasser lösen nach MULDER (*Scheikund. Verhandel.* Rotterdam 1864, 84) bei

16	20	25	30	35	40	45	47°
65	69	75	82	89	98	109	114 T. wasserfreies

$Na_2S_2O_3$. Nach KREMERS (*Pogg.* 99, 50; *J. B.* 1856, 275) bei

0	20	40	60°
47.6	69.5	104.2	192.3 $Na_2S_2O_3$.

Nach SCHIFF (*Ann.* 113, 350; *J. B.* 1859, 45) lösen 100 T. W. von 19°5 171 T. kristallisiertes (entspr. 108.9 T. wasserfreiem) Salz zu einer Lsg. von 1.3875 spez. Gew. Durch Uebersättigung können in 100 T. W. von 0° 217.4 T. $Na_2S_2O_3$ gelöst sein. KREMERS (*Pogg.* 94, 271; *J. B.* 1855, 293). Die übersättigte Lsg. wird nicht durch Zerspringen von Glastränen zur Kristallisation gebracht. gesteht aber zuweilen im zugedeckten Kolben bei 0° zu einer Eismasse, die in Berührung mit einem Kristall des Pentahydrats unter Wärmeentwicklung weiß und undurchsichtig wird. In anderen Fällen bleibt sie bei —10° flüssig. BAUMHAUER (*J. prakt. Chem.* 104, 448; *J. B.* 1868, 42). — Auch NICOL (*Phil. Mag.* [5] 19. (1885) 453). — Das spez. Gew. beträgt bei 19° und Proz. $Na_2S_2O_3,5H_2O$:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
1.026	1.053	1.081	1.109	1.138	1.168	1.199	1.230	1.262	1.295

(im Auszuge) nach H. SCHIFF (*Ann.* 113, 187; *J. B.* 1859, 40). — Beim Lösen findet stets zunehmende Kontraktion statt, bis die Lsg. 40 % des Salzes enthält. Die Kontraktion nimmt dann ab, ist bei 78 % gleich 0 und geht von da in Dilatation über. SCHIFF u. MONSACCHI (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 277). Volumänderung in Proz., beim Lösen, bezogen auf das Volum des festen Salzes:

	—17.97	—15.09	—13.35	—7.68	—2.74	+2.00	+4.54.
In 100 T. Lsg. Gramm Salz:	1.5	7	12	35	60	85	100

LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 121, 539).

Tension der gesättigten Lsg. bei 20° 12 mm.; bei 40° 33.2 mm. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, (1896) 537). Siedepunkt der wssr. Lsg. (a = g $Na_2S_2O_3$ in 100 T. Wasser).

a	0	14	27	39	49.5	59	68	77	86	95	104	113
Siedep.	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111

g	122.	131.5	141.5	152	164	175.75	188	201	214.5	229	244	262	283	311	348
Siedep.	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 436). — Viskosität der Lsg.: NICOL (*J. Chem. Soc.* 51, (1887) 389). — Die Brechungsindices der wssr. Lsg. von unendlicher Verdünnung bis zur Zusammensetzung $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$ liegen auf einer mehrfach gebrochenen Geraden und wachsen von dem Wert 1.3658 bis zum Wert 1.3907. BARY (*Compt. rend.* 114, (1892) 827. — Molekulargewichtsbestimmungen machen wahrscheinlich daß das Salz bei niederer Temperatur in die Ionen Na, Na, S_2O_3, bei höherer in die Ionen Na und NaS_2O_3 zerfällt. Messung der Leitfähigkeit ergab, daß das Salz bei stärkerer Konzentration in Na, Na, und S_2O_3, bei stärkerer Verdünnung in Na und NaS_2O_3 zerfällt. FAKTOR (*Pharm. Post* 34, 769). — Leitfähigkeit μ_{32} = 101.1; μ_∞ = 128. HOLLEMAN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 17, 71). —

Die wssr. Lsg. setzt in verschlossenen Gefäßen Schwefel ab, bis nur

Sulfit übrig ist; bei Luftzutritt bildet sie Na_2SO_4. CAPAUN. Vgl. dagegen Bd. I, 1, $H_2S_2O_3$. — In wssr. Lsg. mit der gleichen Molekülzahl Bromäthyl gekocht, liefert es äthylunterschwefligs. Natrium, welches beim Kochen mit HCl in Mercaptan und Na_2SO_4 zerfällt. BUNTE (*Ber.* **7**, 646). $NaO.SO_2.SNa + C_2H_5Br = NaO.SO_2.SC_2H_5 + NaBr$ und $NaO.SO_2.SC_2H_5 + H_2O = NaHSO_4 + C_2H_5.SH$. — Eine mit etwas Kaliumarsenit versetzte Lsg. gibt beim Hinzufügen von HCl-Säure Pentathionsäure. SALZER (*Ber.* **19**, 1696). — H_2SO_4 von über 84.1 % zersetzt nicht nur in SO_2 und S, sondern erzeugt auch H_2S. VAUBEL (*J. prakt. Chem.* [2] **62**, 141). Vgl. übrigens Bd. I. 1, $H_2S_2O_3$. — Bildet durch elektrolytische Oxydation in neutraler Lsg. $Na_2S_4O_6$, in schwach saurer oder alkalischer Sulfit, Sulfat und Trithionat. THATCHER (*Z. physik. Chem.* **47**, 691). Nach FAKTOR entsteht bei der Elektrolyse S, H_2S, $H_2S_4O_6$, SO_2 und H_2SO_4. — Die Einwirkung von H_2O_2 verläuft, vorausgesetzt daß das entstehende Alkali neutralisiert wird, fast quantitativ nach $2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$. Neutralisiert man nicht, so wirkt die Natronlauge auf das $Na_2S_4O_6$ weiter zersetzend sein. NABL (*Ber.* **33**, (1900) 3554). Die Oxydation mit H_2O_2 zeigt einen scharfen Endpunkt bei Anwendung von 2 Mol H_2O_2. Sie verläuft unter reichlicher Bildung von Trithionat wahrscheinlich nach zwei Gleichungen:

$$\text{I. } 3Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = 2Na_2S_3O_6 + 2NaOH + 3H_2O.$$

$$\text{II. } Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 5H_2O.$$

Die Angaben NABLS (vgl. oben), nach welchen Tetrathionat entstehen sollte, erwiesen sich als irrig. WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1831). — Eine mit wenig HCl angesäuerte Lsg. von SeO_2 reagiert mit Thiosulfat nach $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_4O_6 + Se + 2Na_2O$; bei Gegenwart von mehr HCl bildet sich wahrscheinlich ein Selenopentathionat nach der Gleichung $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$. NORRIS u. FAY (*Americ. Chem. J.* **18**, 703; **23**, (1900) 119). Tellurdioxyd gibt mit Thiosulfat eine gelbe Lsg., aus welcher NaOH Tellur ausfällt. NORRIS u. FAY. — Ueber weitere Reaktionen vgl. Bd. I. 1, Thiosulfate.

Löslichkeit in Alkohol: BRUNER (*Compt. rend.* **121**, (1895) 59); PARMENTIER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 135). Das überschmolzene Salz zeigt eine viel geringere Löslichkeit in verd. A. und soll daher eine besondere Modifikation darstellen. BRUNER, PARMENTIER. Löst sich in beträchtlicher Menge in Terpentinöl, wodurch letzteres geruchlos wird. EDISON (*Americ. Chemist.* **7**, 127).

	Kristalle.		RAMMELSBERG.	LETTS.
Na_2O	62.1	25.02	24.96	24.88
S_2O_2	96.1	38.71		
$5H_2O$	90	36.27	35.97	36.50
$Na_2S_2O_3,5H_2O$	248.2	100.00		

Q. *Unterschwefelsaures Natrium, Dithionsaures Natrium.* $Na_2S_2O_6$. — Bildet sich nach Bd. I. 1, Dithionate, außerdem beim Erhitzen von äthylunterschwefligs. Natrium, welches dabei 37 % an Gewicht verliert. $2NaO.SO_2.SC_2H_5 = Na_2S_2O_6 + (C_2H_5)_2S_2$. H. BUNTE (*Ber.* **7**, 646). —

a) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man fällt die wssr. Lsg. von BaS_2O_6 oder CaS_2O_6 bei Siedehitze durch Na_2CO_3. — 2. Die Bildung von $Na_2S_2O_6$ aus $NaHSO_3$ und Jod, SOKOLOW u. MALSCHEWSKI (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, I. 169; *Ber.* **14**, 2058) wurde von SPRING u. BOURGOIS (*Bull. soc. chim.* **46**, 151) bezweifelt, von OTTO u. HOLST dagegen bestätigt. Zur Darstellung versetzen diese (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 174) eine verd. Lsg. von $NaHSO_3$ mit einer verd. Lsg. von Jod in KJ, neutralisieren mit NaOH und [illegible] ein. Das entstandene Sulfat wird nun in [illegible] [illegible]ndelt, (ob [illegible] ist aus dem Original nicht zu ersehen. Erm.) Man [illegible] W. ver[illegible]

dem gleichen Vol. A. und fügt dann allmählich soviel A. hinzu, bis sich dem anfangs flockigen Nd. ein kristallinischer beimengt. Dieser wird abfiltriert nnd mehrmals in W. gelöst und mit A. gefällt. — Große wasserhelle Kristalle des rhombischen Systems, ausgezeichnet durch Glanz und Beständigkeit, bald von prismatischem, bald mehr von oktaedrischem Habitus. Fig. 24. P(o), $2\breve{P}2$(e), $\bar{P}\infty$(r), ∞P(p), $\infty\bar{P}\infty$(a). — p : p vorn *90°38'; p : a = 135°12'; r : r — *118°0'; r : a = 121°6'; o : p = 130°9; o : r = 152°54'; o : e = 161°23'. Deutlich spaltbar nach p. Heeren. Rammelsberg (*Krystall. Chem.* 71). Die optischen Achsen liegen in der Achsenebene bc und durch je ein Flächenpaar von ∞P ist eine derselben zu beobachten. Spezif. Gew. 2.189 Topsöe; 2.175 bei 11°. Baker (*Chem. N.* 36, (1877) 203). Die unverletzten Kristalle beginnen bei 55° zu verwittern. C. Pape (*Pogg.* 125, 513). Sie lösen sich in 2.1 T. W. von 16°, in 1.1 T. kochendem; die Lsg. erleidet durch Kochen keine Zersetzung. Heeren (*Pogg.* 7, 76). — Bildungswärme: $Na_2,O_2,2SO_2$ = 256.65 Kal.; $Na_2,O_2,2SO_2,2H_2O$ = 262.93 Kal.; Na_2SO_4,SO_2 = — 0.86 Kal. Neutralisationswärme NaOH(Lsg.) + S_2O_5 (Lsg.) + 27.07 Kal. Lösungswärme des wasserfreien Salzes = — 5.37 Kal., des Salzes mit 2 Mol. H_2O = — 11.65 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* I, 174; III, 232).

Fig. 24.

Leitfähigkeit:

v	32	64	128	256	512	1024	μ_D	Δ
μ	109.6	116.1	120.6	123.4	126.7	130.4	135.6	20.8

Ostwald (*Z. physik. Chem.* 1, 106). Rauchende HCl fällt aus der wssr. Lsg. das unveränderte Salz. Kraut. Natriumamalgam erzeugt in der wäßrigen Lösung allmählich Sulfit. W. Spring (*Ber.* 7, 1160). — Löst sich nicht in Alkohol. Heeren.

			Heeren.				Holst.
Na_2O,SO_3	142.2	58.68	58.24	SO_3	80	33.06	32.95
SO_2	64.1	26.45		SO_2	64	26.44	26.58
$2H_2O$	36	14.87		Na_2O	62	25.61	—
				$2H_2O$	36	14.87	14.58
$Na_2S_2O_6,2H_2O$	242.3	100.00		$Na_2S_2O_6,2H_2O$	242	99.98	

b) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus der mit SO_2 versetzten Lsg. von a) in der Kälte in großen, dem Natriumphosphat ähnlichen Kristallen. Diese verlieren bei Mittelwärme rasch W. und hinterlassen auf Papier ein loses Haufwerk von a). Kraut (*Ann.* 117, 97; *J. B.* 1861, 119).

	b		Kraut.
Na_2O,SO_3	142.2	45.24	44.3 bis 46.4
SO_2	64.1	20.39	
$6H_2O$	108	34.37	
$Na_2S_2O_6,6H_2O$	314.3	100.00	

R. *Trithionsaures Natrium.* $Na_2S_3O_6,3H_2O$. — *Bildung* Bd. I, 1, Trithionate und Bd. II, 335, $Na_2S_2O_3$. Die Darst. des Natriumsalzes gelingt nicht in der beim Kaliumsalz angegebenen Weise (S. 63). — Vermischt man die Lsgg. von Kaliumtrithionat und Natriumhydrotartrat in möglichst wenig W., kühlt rasch auf 0° ab und verdunstet die vom Kaliumhydrotartrat abgegossene Flüssigkeit im Vakuum, so kristallisiert nach Kessler (*Pogg.* 74, 250) unter Abgabe von SO_2 anfangs Na_2SO_4 dann $Na_2S_2O_3$, nicht aber trithions. Salz. Rathke (*J. prakt. Chem.* 95, 13) erhielt so allerdings außer etwas Schwefel und Na_2SO_4 auch $Na_2S_3O_6$ als weißes Pulver, welches aber wie $Na_2S_2O_3$ durch Säuren zerlegt wird. — Zers. (des Kalisalzes) durch Natriumamalgam vgl. $Na_2S_2O_3$. — Bildet sich u. a. durch Elektrolyse schwach saurer oder alkalischer Thiosulfatlösungen, ebenso durch Hydrolyse alkalischer Tetrathionatlösungen. Thatcher (*Z. physik. Chem.* 47, 691). — In einer Lsg. von Sulfit und Thiosulfat bewirkt Jod die Bildung von Sulfat und Tetrathionat; sekundär entsteht dann aus Sulfit und Tetrathionat Trithionat. Colefax (*J. Chem. Soc.* 61, (1892) 176, 1083); hierzu auch Spring (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 91). — 1. Durch Kochen von Natriumquecksilberthiosulfat, nach: $HgNa_2(S_2O_3)_2 = HgS + Na_2S_3O_6$. Nach dem Ab-

filtrieren des HgS ist zwecks völliger Zersetzung nochmals zu kochen. SPRING (*Ber.* **7**, 1159). — 2. Bildet sich neben $Na_2S_4O_6$ bei der Einwirkung von SO_2 auf $Na_2S_2O_3$ und kristallisiert aus der Mutterlauge der ersteren. VILLIERS (*Compt. rend.* **106**, (1888) 851, 1354); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 436). — 3. Man tropft bei 0—10° zu einer Lsg. von 62 g $Na_2S_2O_3$ in ca. 50 g W. unter Turbinieren 52 ccm H_2O_2 von 30 %. Durch starkes Abkühlen wird Na_2SO_4 abgeschieden, abgesaugt, und sofort im Vakuum zum Sirup verdunstet, welcher beim Berühren mit dem Glasstabe kristallisiert. WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1831). Orthorhombische Prismen, mit den Flächen m und g und den Domenflächen e_1e_1. Gemessen: m : m = *126°30'; m : g_1 = 116°40'; e_1 : g_1 = 124°50'; e_1 : m = 105°10'; e_1 : e_1 = *110°14'. VILLIERS (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1356). Bildungswärme: $Na_2, S_3, O_6 = Na_2S_3O_6$ (Lsg.) + 393.60 Kal. Lösungswärme: —10.140 Kal. bei 10.2°. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 447).

	Wasserfrei.	WILLSTÄTTER.
Na	19.35	19.55
S	40.36	39.95

		VILLIERS.	WILLSTÄTTER.
S	32.87	32.07	—
Na	15.75	15.43	—
H_2O	18.49	18.20	18.71

S. *Tetrathionsaures Natrium.* $Na_2S_4O_6$. — a) *Wasserfrei.* Bildet sich nach Bd. I, 1, Tetrathionate; nach SONSTADT (*Chem. N.* **26**, 98; *J. B.* **1872**, 181) auch beim Vermischen von KJO_3 mit $Na_2S_2O_3$ und darauf folgendem Zusatz von HCl. $6Na_2S_2O_3 + KJO_3 + 6HCl = 3Na_2S_4O_6 + KJ + 6NaCl + 3H_2O$. — 1. Man tropft in die konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ neutrales $CuCl_2$, bis sich alles anfangs gelöste Cuprooxyd als CuCl ausgeschieden hat und fällt die bläuliche Flüssigkeit mit viel Alkohol. KESSLER (*Pogg.* **74**, 255; *J. B.* **1847** u. **1848**, 375). — 2. Durch elektrolytische Oxydation von $Na_2S_2O_3$ in neutraler Lsg. — 3. Man schüttelt in einer Flasche 100 g sehr fein zerriebenes $Na_2S_2O_3$ mit 50 g J und 100 ccm abs. A. bei gewöhnl. Temperatur, bis die Jodfärbung verschwunden ist, setzt etwas J hinzu, bis die Färbung bleibt und dann 200 ccm A. Das abgeschiedene Salz wird mit Alkoholäther gewaschen bis die ablaufende Lsg. nach Zus. von W. und NH_3 durch $AgNO_3$ nicht mehr getrübt wird, an der Luft getrocknet und in wenig W. in der K. unter Umrühren schnell gelöst. Die Lsg. färbt man durch etwas in A. gelöstes Jod, fällt das Salz durch A. und Ae. und wäscht es mit etwas Ae. nach. ROSE-FINKENER (*Handb. der analyt. Chem.* 6. Aufl., II. 629). — 4. Man verreibt fein zerriebenes Jod und $Na_2S_2O_3$ in einer Reibschale unter Zugabe von möglichst wenig W., bis Lsg. eingetreten ist, und sättigt dann durch Zugabe der einen oder anderen Verbindung. Beim Versetzen der sirupdicken Flüssigkeit mit A. fällt das Tetrathionat aus, welches mit A. gewaschen wird. Die Flüssigkeit muß durch Jod schwach gefärbt sein. Aus W. umzukristallisieren. v. KLOBUKOW (*Ber.* **18**, (1885) 1869). Wird nicht durch Neutralisieren von Tetrathionsäure mit Na_2CO_3 oder durch Zers. von PbS_4O_6 mit Na_2SO_4 erhalten, wobei S, Na_2SO_3 und Na_2SO_4 auftreten. — Schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Kristallwasser, indem sich Schwefel abscheidet und SO_2 entweicht. KESSLER. — Wasserstoff reduziert in alkalischer Lsg. zu $Na_2S_2O_3$. Zers. mit Natriumamalgam vgl. $Na_2S_2O_3$; durch Hydrolyse in alkalischer Lsg. bildet sich $Na_2S_2O_3$ und $Na_2S_3O_6$. THATCHER (*Z. physik. Chem.* **47**, 691). — Bildungswärme 375.80 Kal. DE FORCRAND, THOMSEN, BERTHELOT.

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus $Na_2S_2O_3$ und SO_2 in kalter alkalischer Lsg. VILLIER (*Compt. rend.* **108**, 402). Lösungswärme bei 10.5°: 9.52 Kal. BERTHELOT.

T. *Pentathionsaures Natrium.* — Unbeständige, nur in Lösung bekannte Verbindung. s. u. Pentathionsäure Bd. I, 1.

Natrium, Stick

A. *Nitrilosulfonsaures Natri*
hältlich, wenn man zu 1 Mol.

von 3 Mol. $NaHSO_3$ zufließen läßt, wobei zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. RASCHIG (*Ann.* **241**, 180). — In festem Zustande erhältlich, wenn man in eine Lsg. von 10 g $NaNO_2$, und 62.2 g kristallisierter Soda in 8.5 g h. W. unter fortwährendem Schütteln SO_2 einleitet, später kühlt, den SO_2-Strom verlangsamt, sobald das gebildete saure Karbonat aus der 50—60° warmen Lsg. verschwindet, und ihn sofort gänzlich abstellt, sobald die Flüssigkeit Lakmuspapier rötet. Beim Abkühlen kleine, brillantglänzende Kristalle, nur bei Gegenwart einer Spur Alkali haltbar. — Kurze dicke Prismen, schmelzen beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser und zersetzen sich in Sulfat. Werden sogar in der alkalisch gemachten Mutterlauge bald opak und sauer. Aeußerst leicht löslich. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1093).

		DIVERS u. HAGA.
S	23.24	23.11
Na	16.71	16.61
N	3.39	3.55

B. *Sulfimidnatrium.* SO_2NNa. — Man neutralisiert eine Sulfimidlösung mit NaOH. Kristallinisches Pulver, sll. in W.; Eigenschaften wie die des Sulfimidkaliums (S. 68). Enthielt 14.35 % Stickstoff anstatt theor. 13.86 %. TRAUBE (*Ber.* **26**, (1893) 612).

C. *Imidodisulfonsaures Natrium.* — a) *Neutrales.* $HN(SO_3Na)_2,2H_2O$. — In ein Gemisch von 2 Mol. $NaNO_2$ und 3 Mol. Na_2CO_3 mit ca. dem doppelten Gewicht W. wird gasförmiges SO_2 eingeleitet; sobald Erwärmung eintritt, wird mit k. W. gekühlt und der SO_2-Strom verlangsamt. Zuletzt ist sehr gut umzuschütteln und so langsam SO_2 einzuleiten, daß der Neutralitätspunkt höchstens gerade erreicht wird, da bei saurer Reaktion sehr rasch unter Erwärmung vollständige Hydrolyse eintreten würde. Zur Entfernung von überschüssigem SO_2 wird Luft hindurchgepreßt, dann mit sehr wenig Na_2CO_3 alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft; beim Abkühlen auf 0° kristallisiert das gebildete Sulfat aus. Dies Eindampfen und Abkühlen wird nochmals wiederholt, das dritte Mal nur auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei Imidosulfonat erhalten wird. Aus der Mutterlauge kann in gleicher Weise wieder erst Sulfat, dann Imidosulfonat erhalten werden. Aus warmem, schwach alkalischem W. umzukristallisieren. (Man kann auch direkt Sulfit oder Metasulfit statt des Karbonats anwenden, der Erfolg ist jedoch weniger gut). — 2. Man neutralisiert die Lsg. des basischen imidodisulfonsauren Natriums (vgl. unten) mit verd. H_2SO_4, läßt einige Stunden bei 0° stehen und dekantiert vom ausgeschiedenen Sulfat bei dieser Temp. Die dekantierte Lsg. wird dann eingedampft. — Breite, rhombische Prismen, sll. in W., von schwach saurer Reaktion und schwefligem Geschmack. Verwittert an gewöhnlicher Luft nicht, über H_2SO_4 nur wenig, wird aber hier undurchsichtig. Bei kurzem Erhitzen auf 100° beständig, bei längerem, sowie bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt Hydrolyse und stark saure Reaktion ein. Verhält sich bei höherem Erhitzen wie das Kaliumsalz (S. 69). In konz. wssr. Lsg. entstehen mit vielen Salzen Niederschläge; beim Eindampfen mit Na_2CO_3 oder Natriumacetat wird basisches Salz gebildet. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 954).

		DIVERS u. HAGA.
Na	17.90	17.76
S	24.90	24.83
N	5.45	5.40

b) *Basisches imidodisulfonsaures Natrium.* $NaN(SO_3Na)_2,12H_2O$. — [illegible] fügt das Kaliumsalz (vgl. S. 69) zu einer kochenden Lsg. von NaCl [illegible] Die beim Abkühlen ausfallenden dünnen Blättchen sind aus W. [illegible]

sieren. Berglund (*Lunds Universitets Årskrift* **1876**, 12; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, 454). — 2. Man verfährt wie zur Darstellung des neutralen Salzes, verdünnt, nachdem ein erheblicher Anschuß von Na_2SO_4 auskristallisiert ist, mit dem doppelten Volum W., fügt Natronlauge hinzu bis der Geschmack schwach alkalisch ist und läßt bei 0° kristallisieren. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 958). — Große, glimmerähnliche Tafeln, sehr schnell in der Luft verwitternd. Sehr beständig, die Lsg. ist stark alkalisch. Berglund. Wl. in k., ll. in h. W., bei 27.5° löst es sich in etwa 5.4 T. W.; die Lsgg. bleiben leicht übersättigt. Reagiert nicht mit Jodlsg. Wird durch A. unverändert gefällt. Selbst beim Kochen in wssr. Lsg. unveränderlich. Schmilzt bei mäßigem Erhitzen und verliert sein Kristallwasser ohne weitere Zersetzung, über H_2SO_4 verliert es 11 Mol. H_2O. Enthält bei 160° noch etwas W., vielleicht infolge eingetretener Hydrolyse zu Sulfat, gibt daher beim Erhitzen bis zur Zersetzung noch etwas W., sowie NH_3 als Gas und Sublimat ab. Beim Erhitzen im Vakuum tritt die Hydrolyse zurück. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von N, SO_2 und S, es hinterbleibt bei beginnender Rotglut Schwefelleber. Beim Erhitzen im Vakuum entsteht kein S, erst beim Erweichungspunkt des Glases tritt Schmelzung und Stickstoffentwicklung ein, Schwefel bleibt in der M. teils frei, teils als $Na_2S_2O_3$; spurenweise bildet sich Sulfitammon. Die Zersetzung erfolgt wahrscheinlich nach: $2NaN(SO_3Na)_2 = N_2 + S + 3Na_2SO_4$. CO_2 zersetzt unter Bildung von $NaHCO_3$ in neutrales Salz, konz. NH_3 fällt das Salz unverändert aus der Lsg. aus; Ammoniumsalze bewirken doppelte Umsetzung, wobei Ammoniak frei wird, da Wasser das basische Ammoniumsalz zersetzt; beim Vermischen der konz. Lsg. mit derjenigen eines Kaliumsalzes tritt keine Fällung ein, auf Zusatz von etwas Säure fällt jedoch $HN(SO_3K)_2$ aus. Divers u. Haga.

	getrocknet.	Divers u. Haga.
Na	28.40	28.24
S	26.34	26.46
N	5.76	5.92

		Berglund.		
		1.	2.	3.
3Na	15.03	14.80	14.98	15.12
$2SO_3$	34.86	34.63	34.93	34.74
N	3.05	2.88	2.92	3.15
$12H_2O$	47.06	46.80	46.74	46.52
$NNa(SO_3Na)_2$	100.00	99.11	99.57	99.53

Das wasserhaltige Salz verlor bei 110° 43.61 % H_2O, Rechn. für 11 Mol. 42.70, bei 160° 3.67, Rechn. für 1 Mol. 3.88, und hielt bei dieser Temp. noch 0.25 H_2O zurück. Divers u. Haga.

D. *Basisches imidodisulfonsaures Natrium-Ammonium.* — $Na_5NH_4N_2(SO_3)_4$. a) *Mit $2^1/_2$ Mol. H_2O.* — Man fügt konz. NH_3 zu einer Lsg. von $NaN(SO_3Na)_2$, welche mindestens 3 Mol. NH_4NO_3 enthält. Nur sehr wenig in NH_3 löslich. Kristallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen ohne zu schmelzen W. und NH_3 verliert. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 961).

		Divers u. Haga.
Na	21.86	22.01
NH_4	3.42	3.40
S	24.34	[illegible]

b) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Aus konz. L[illegible]iger Kristallwasser. — Man versetzt die Lsg. von $HN(SO_3Na)_2$ mit [illegible] und kühlt auf 0° ab. Kleine Prismen, mi[illegible]uszuwasche[illegible]enem Zustande haltbar. Divers u. Haga.

		DIVERS u. HAGA.
Na	18.95	19.19
NH_4	2.97	2.85
S	21.09	20.95

E. *Imidodisulfonsaures Natrium mit Natriumnitrat.* $HN(SO_3Na)_2,NaNO_3$. — Man verdampft eine Mischung von $NaN(SO_3Na)_2$ mit etwas mehr als 1 Mol. NH_4NO_3, wobei NH_3 entweicht, bis die Reaktion gerade neutral ist. Ist die Lsg. bereits etwas sauer geworden, so ist sie mit NH_3 zu neutralisieren. Ev. ausgeschiedene Kristalle löst man durch Zusatz von W. und kühlt dann langsam ab. Kleine, flache, dicke Prismen, wasserfrei und luftbeständig. Bei Gegenwart von viel überschüssigem NH_4NO_3 reiner, aber etwas wasserhaltig (1), bei Gegenwart eines Ueberschusses der anderen Komponente etwas zu stark natriumhaltig (2). Nicht unzersetzt unkristallisierbar. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 962).

		DIVERS u. HAGA. 1.	2.
Na	7.77	8.00	8.42
NH_4	12.16	11.71	11.37
S	21.62	21.62	22.08
HNO_3	21.28	19.93	—

F. *Amidosulfonsaures Natrium.* $NH_2.SO_3Na$. — Durch Umsetzen des amidosulfonsauren Bariums mit Na_2SO_4. Strahlenförmige Nadeln, sll. in W., unlöslich in A.; gibt bei 160—170° NH_3 ab und liefert dabei imidosulfonsaures Salz. BERGLUND (*Lunds Universitets Årskrift* **1**, No. 13; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 424).

		BERGLUND.
Na	19.33	19.19
SO_3	67.23	67.50
NH_2	13.44	12.07
$NH_2.SO_3Na$	100.00	98.76

G. *Amidosulfonsaures Natrium mit* $NaHSO_4$. — $5(NH_2SO_3Na,SO_4NaH)$, NH_2SO_3Na. — Entstand zuweilen bei der Darstellung von NH_2SO_3H, doch konnten die Bedingungen für die Bildung nicht ermittelt werden; nur aus sehr sauren Lsgg. Kurze, dicke Prismen; etwas zerfließlich. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1646).

		DIVERS u. HAGA.
Na	14.72	14.79
S (von H_2SO_4)	10.24	10.18
S (von NH_2,SO_3H)	12.29	12.08
H_2O	17.28	15.70

H. *Schwefligsaures Natrium-Ammonium.* $NH_4Na_2H(SO_3)_2,4H_2O$. — Scheidet sich überall da aus, wo seine Bestandteile, gleichgültig ob als Sulfite, Bisulfite oder teilweise als Chloride zusammentreffen. — Entsteht immer aus Mischungen der Lsg. von Na_2SO_3 und $(NH_4)_2SO_3$. HARTOG (*Compt. rend.* **109**, (1889) 436). — Man leitet in die Lsg. von NaCl unter Abkühlung Ammoniak- und Schwefligsäuregas bis zur eben beginnenden sauren Reaktion ein. TAUBER (*D. R.-P.* 43921). Enthält nach TAUBER ein Mol. H_2O mehr. Scheidet sich bald beim Einleiten von NH_3-Gas in eine konz. Lsg. von $NaHSO_3$ in großer Menge ab. Auch bei ungenügender Sättigung einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ mit Na_2CO_3. — Verliert erst nach längerem Stehen im Luftbade bei 130° NH_3 und SO_2, wobei Na_2SO_3 hinterbleibt. 100 T. W. lösen bei 15° 48.5, bei 12.4° 42.3 T. des Salzes. SCHWICKER (*Ber.* **22**, (1889) 1732). — Dünne rhomboidale Blätter des monoklinen Systems, an denen 0P (o) vorherrscht. Untergeordnet ∞P (m), $+\text{P}\bar{\infty}$ (a), $+2\text{P}\bar{\infty}$ (p). — Gemessen m : m = *97°52′; o : m = *131°50′; o : p = *140°3′; o : a = 116°10′; m : a = 127°40′; m : p = 137°16′. Wenig deutliche Spaltbarkeit nach einer nicht als Kristallfläche auf-

tretenden hinteren Hemipyramide. Luftbeständig. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 29; *J. B.* **1857**, 118). — HARTOG will zwei isomere Formen beobachtet haben, von denen die eine sich von der anderen durch einen Wärmemehrgehalt von 2.74 Kal. unterscheidet. — Lösungswärme (1 T. Salz in 40 T. Wasser von 20°) —30.72 Kal. HARTOG.

		SCHWICKER.	
Na	15.58	15.42	
NH_4	6.07	6.24	
SO_3	53.87	53.87	
			MARIGNAC.
$2Na_2O$	124.2	20.89	20.59
$(NH_4)_2O$	52.1	8.75	9.00
$4SO_2$	256.3	43.10	42.90
$9H_2O$	162	27.26	
$NH_4Na_3H(SO_3)_2,4H_2O$	594.6	100.00	

I. *Schwefelsaures Natrium-Ammonium.* $NaNH_4SO_4 2(3?)H_2O$. — Das Gemenge von gepulverten Glaubersalzkristallen mit NH_4Cl zeigt sich nach einigen Stunden, rascher beim Reiben durchfeuchtet und verwandelt sich unter Volumvergrößerung und Temperaturerniedrigung in einem dünnen Brei durch Bildung von W., NaCl und Natriumammoniumsulfat. Auch scheiden gemischte Lösungen von NH_4Cl und Glaubersalz in der Kälte verdunstet das Doppelsalz als erste Kristallisation ab. Umgekehrt erwärmt sich ein Gemenge von NaCl mit $(NH_4)_2SO_4$ beim Zerreiben mit etwas W. und wird durch Kristallisation von Natrium-Ammoniumsulfat trocken. H. SCHIFF (*Ann.* **114**, 68; *J. B.* **1866**, 21). S. auch Na_2SO_4 mit NH_4Cl (S. 331). — Luftbeständige kurze Säulen von salzigem, bitterem Geschmack. Rhombisch, die Kristalle durch Vorherrschen von ∞P (p) prismatisch. Außerdem ∞P$\breve{\infty}$ (b), 0P (c), P (o), P$\breve{\infty}$ (q), 2P$\breve{\infty}$ (k), P$\bar{\infty}$ (r). Gemessen p : p von 128°10'; q : q an Achse a = 144°52'. Daraus berechnet: p : b = 115°55'; q : c = 162°26'; k : k an Achse a = 115°20'; k : c = 147°40'; k : q = 165°14'; r : r an Achse a = 113°50'; r : c = 146°55'; p : q = 97°35'; p : k = 103°31'; q : r = 143°5'; p : r = 119°24'; o : b = 104°51'; o : c = 144°5'; o : p = 125°55'; o : q = 148°9'; o : r = 165°9'. MITSCHERLICH (*Pogg.* **58**, 469). — Spez. Gew. 1.63. Verliert über konz. H_2SO_4 alles Kristallwasser und nimmt es aus der Luft langsam wieder auf. SCHIFF. — Verknistert etwas im Feuer, schwillt auf, entwickelt NH_3 und NH_4HSO_4 und hinterläßt $NaHSO_4$. LINK (*Crell. Ann.* **1**, (1798) 30). SEGUIN (*Ann. Chim.* **91**, 219). RIFFAULT (*Ann. Chim. Phys.* **20**, 432; *Schw.* **36**, 423). 100 T. W. von 15° lösen 46.6 T. des krist. Salzes zu einer Flüssigkeit von 1.1749 spez. Gew. H. SCHIFF.

			RIFFAULT.
$2NH_3$	34	9.83	9.68
Na_2O	62	17.92	18.55
$2SO_3$	160	46.24	45.74
$5H_2O$	90	26.01	26.03
$NH_4NaSO_4,2H_2O$	346	100.00	100.00

Enthält nach SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 3) nicht 2 Mol., sondern 3 Mol. H_2O.

K. *Hydroxylamindisulfonsaures Natrium.* (Wegen der Synonyma vgl. S. 70.)— a) *Basisches.* $NaO.N:(SO_3Na)_2,3H_2O$. — Man gibt zu dem neutralen Salz (c) die berechnete Menge Alkalihydroxyd hinzu und verdunstet im Exsikkator, oder man fällt die konz. Lsg. des neutralen Salzes durch einen Ueberschuß von NaOH. Reagiert gegen Schwermetallsalze wie freies NaOH, indem $Na_2HNS_2O_7$ in Lösung bleibt. — Rhombische, zentimeterlange Prismen, löslich in 1.3 T. W. von 20° zu einer stark alkalischen Lsg., die zu [illegible] gung neigt. — Beginnt bei 110°, sich [illegible] keit zu zersetzen, ein Oxydationsv[illegible] Ausschluß von Feuchtigkeit zerse[illegible] läßt einen Rückstand von Na_2[illegible] dendes Sublimat besteht aus [illegible]

Gase aus SO_2 und N. Die Zersetzung verläuft hauptsächlich nach $2Na_3NS_2O_7 = 3Na_2SO_4 + SO_2 + N_2$. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **65**, 532).

			Divers u. Haga.
3Na	69	22.05	21.94
2S	64	20.45	20.38
NO	30	9.58	9.32
$3H_2O$	54	17.28	17.86
6O	96	30.64	—
$Na_3NS_2O_7.3H_2O$	313	100.00	

b) *Achtneuntel gesättigtes.* $Na_2HNS_2O_7, 2Na_3NS_2O_7, 3H_2O$. — 1. Man gibt zu der Lsg. des Dinatriumsalzes (c) etwas NaOH oder Trinatriumsalz (a). — 2. Man verdunstet im Exsikkator eine Lsg., welche theoretisch das fünfsechstel gesättigte Salz ergeben sollte. Es scheiden sich Prismen oder Platten aus, welche vielleicht aus $^5/_6$ gesättigtem Salz bestehen, aber sich beim Abfiltrieren, in das $^8/_9$-Salz verwandeln. — Beim Umkristallisieren bildet es kleine Knötchen, aus mikroskopischen Kristallen bestehend. Bei 14° in weniger als $1^1/_2$ T. W. lösl., unverändert umkristallisierbar; bildet leicht übersättigte Lsg. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **65**, 546).

			Divers u. Haga. 1.	2.	3.	4.
8Na	184	22.77	22.51	22.64	22.63	22.77
6S	192	23.73	23.76	24.04	23.73	22.49
3NO	90	11.13	11.14	—	11.13	—
$3H_2O$	54	6.68	3.59	3.53	—	—
HO_{18}	289	35.69	—	—	—	—
$Na_2HNS_2O_7, 2Na_3NS_2O_7, 3H_2O$	809	100.00				
Alkalitätverursachendes Natrium:		5.69	—	5.45	--	5.83

c) *Neutrales, zweidrittelgesättigtes* $(OH)N:(SO_3Na)_2$. — Aus einem Mol. $NaNO_2$ und knapp zwei Mol. Metasulfit. In eine Lösung von 110 g $Na_2CO_3, 10H_2O$ in 150 ccm W. oder von 30.8 g NaOH in 200 ccm W., wird so lange SO_2 eingeleitet, bis ein Stück Lackmuspapier gerade rot wird, oder ein geringer Ueberschuß, welcher nachher durch nitrose Dämpfe beseitigt wird. Man läßt dann die Lsg. unter guter Kühlung $^1/_4$ Stunde stehen, wobei gebildetes nitrilosulfonsaures Salz sich zersetzt, und neutralisiert dann sofort mit einer konz. Sodalsg. Sodann wird im Exsikkator auf 300 g eingedampft, durch starkes Abkühlen Na_2SO_4 ausgeschieden, aus der Mutterlauge durch erneutes Verdunsten ca. 100 g $(OH)N:(SO_3Na)_2$ gewonnen, wiederum durch Abkühlen Na_2SO_4 ausgeschieden, usw. — Kleine harte, dicke Prismen, umkristallisierbar aus wenig heißem, schwach ammoniakalischem W. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **65**, 523). Bei 14° in etwas mehr als dem eigenen Gewicht W. lösl. Rötet gerade noch Lakmus. — Zersetzt sich durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit von 105° ab. An trockener Luft beginnt die Zersetzung langsam bei 140°, rasch bei 171°, wobei das Salz schmilzt und aufschäumt. Der Rückstand besteht aus $NaHSO_4$, das entweichende Gas aus mehr N als SO_2. Entweichen nitroser Dämpfe beim Erhitzen konnten Divers u. Haga weder bei diesem noch bei den ähnlichen Salzen beobachten, im Gegensatz zu Angaben von Fremy, Claus u. Raschig; ebensowenig auch beim Behandeln mit konz. H_2SO_4. Beim Eindampfen mit Natriumkarbonat oder -acetat bildet sich basischeres Salz. Divers u. Haga. — 4 ccm einer gesättigten NaCl-Lösung lösen 1 g des Salzes; aus dieser Lsg. scheidet sich ein Doppelsalz aus Divers u. Haga. Gibt auch ein Doppelsalz mit KNO_3, nicht aber mit KCl, $NaNO_3$ und Na_2SO_4. Ebenso entsteht ein Doppelsalz mit $NaNO_2$, welches dem analogen Kaliumsalz (S. 73) ähnlich ist, jedoch wegen seiner großen Löslichkeit nicht untersucht wurde. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **77**, 432).

		Divers u. Haga.	
2Na	19.41	19.21	19.53
2S	27.00	27.06	26.98

L. *Hydroxylamintrisulfonsaures Natrium* (n. Haga). $(SO_3Na)ON(SO_3Na)_2$, $2H_2O$. (*Trisulfooxyazosaures Natrium* (vgl. S. 80), *Oxysulfazotinsaures Natrium*).— Man kocht neutrales hydroxylamindisulfosaures Natrium mit $^1/_2$ Mol. NaOH und PbO_2. Durch sehr vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 werden die verunreinigenden Salze in Sulfate übergeführt und durch Abkühlen abgeschieden. — Aggregate von kleinen, tafelförmigen, monoklinen Kristallen, lösl. in ca. 2.84 T. W. von 21.5°. Reagiert neutral, hydrolysiert sich beim Erhitzen in seinem Kristallwasser. Am besten ausgebildet ist die der Symmetrieebene parallele Fläche, außerdem wurden beobachtet ein Prisma, mit der der Symmetrieebene parallelen Fläche einen Winkel von ca. 115° bildend, drei Pyramiden, eine Basis und ein positives Orthodoma. Haga (*J. Chem. Soc.* **85**, (1904); *J. Coll. Sci. Tokyo* (**19**, Art. 15).

		Haga.
3Na	18.42	18.41
3S	26.62	25.65
N	3.76	3.70
10O,2H₂O	51.20	—
$Na_3S_3NO_{10},2H_2O$	100.00	

M. *Stickoxydschwefligsaures Natrium.* $Na_2SO_3N_2O_2$. — In Lsg. schon von Pelouze dargestellt. Man hält eine möglichst konz. Lsg. von Na_2SO_3, welche vorsichtshalber mit etwas NaOH versetzt ist, fünf Tage lang in einer Atmosphäre von NO, anfangs unter gelindem Ueberdruck, später bei Atmosphärendruck. Bei längerem Stehenlassen würde teilweise Zersetzung eintreten. Die Lsg. wird dann im Vakuum möglichst schnell verdunstet, nachdem vorher gebildetes Sulfat durch Abkühlen auf 0° und Filtrieren entfernt war. Auf Thon zu trocknen. — Durchscheinende Kruste oder kleine, harte, unter dem Mikroskop vollständig durchsichtige Kristalle; getrocknet kristallinisches Pulver vom Geschmack des Kochsalzes, schwach alkalischer Reaktion und frei von Sulfit oder Sulfat. Im Exsikkator unverändert haltbar; nimmt an gewöhnlicher Luft rasch salpetrigen Geruch an, erwärmt sich dann sehr stark und entwickelt NO und N_2O. Der pulverförmige Rückstand besteht aus Sulfit und Sulfat. Sehr leicht lösl., leichter als das K-Salz. In alkal. Lsg. einigermaßen haltbar, sogar bei gelindem Erwärmen, in neutraler Lsg. findet fortwährende Zersetzung in Sulfat und N_2O statt. Bei stärkerem Erhitzen auch der alkalischen Lsg. zerfällt es im Gegensatz zum K-Salz (s. S. 83) in NO und Sulfit. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 1095).

		Divers u. Haga.
Na	24.73	24.13
S	17.20	16.64

N. *Salpetersaures mit schwefelsaurem Natrium* (Vgl. auch S. 332). — a) $NaNO_3$, Na_2SO_4,H_2O. — Findet sich natürlich in Chile als Darapskit. — Man löst 250 g Na_2SO_4,$10H_2O$ in 500 g W., fügt 400 g $NaNO_3$ hinzu, filtriert und läßt abkühlen. Bei gewöhnlicher Temp. unveränderlich. Verliert sein Kristallwasser langsam bei 100°. Spez. Gew. 2.197 bei 15°. Monoklin, verlängert nach (100). Beobachtete Flächen: (001), (010), (110), (302), ($\bar{2}$01). Gemessen: (100):(001) = 76.50; (100):(110) = 56°0; (100):(101) = 54°0'; (100):(302) = 44°50'; (100):($\bar{2}$01) = 52°50'. Die Kristallform des Darapskits ist durchaus ähnlich. de Schulten (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1427).

b) *Mit 1.5 Mol. H_2O.* Das Doppelsalz bil[illegible] rechtwinl[illegible] sehr dünne, perlglänzende und luftbeständige Bl[illegible] rhombi[illegible] Systems, welche sich bei freiwilligem Verdun[illegible] Lsgg. beider Salze ausscheiden. ∞P$\breve{\infty}$(c) vo[illegible]

chen finden sich sehr schmal ∞P(m), 8P3(n), 0P(p), P∞̆(o). — Gemessen e:o = *124°25′; e:m = *126°30′; e:n = 104°0′; m:m = 106°54′; n:n = 152°20′; p:m = 90°; m:o = 109°30′; n:o = 97°30′. — Verliert bei 100° das Kristallwasser, ohne sich vor Beginn des Schmelzens weiter zu zersetzen. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 12, 44; *J. B.* 1857, 139).

			MARIGNAC.
$3Na_2O$	186.3	36.63	36.76
$2SO_3$	160.1	31.49	32.39
N_2O_5	108.1	21.26	
$3H_2O$	54	10.62	10.19
$2Na_2SO_4,2NaNO_3,3H_2O$	508.5	100.00	

Natrium und Selen.

A. *Selennatrium.* Na_2Se. — Beide Stoffe vereinigen sich beim Erhitzen unter sehr starker Feuererscheinung zu farblosem Selennatrium. UELSMANN (*Ann.* 116, 127; *J. B.* 1860, 93). Das Produkt von UELSMANN enthielt wahrscheinlich infolge Zersetzung Selen. FABRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 10, 500).

a) *Wasserfrei.* — 1. Setzt man zu der Lsg. von Natrium in flüssigem NH_3 (s. S. 299) nicht überschüssiges Selen, so fällt Na_2Se, welches in NH_3 gänzlich unl. ist, als mattweißes, amorphes Pulver aus. HUGOT (*Compt. rend.* 129, (1899) 299). — 2. Man erhitzt b α) langsam auf nicht über 400°. Geschmolzen rötlichbraun, beim Erkalten gelb, dann weiß; äußerst hart, von kristallinischem Bruch. Wird an der Luft schnell rot und beginnt zu zerfließen. Bildungswärme $Na_{Lsg.} + Se_{fest} + Aq = Na_2S_{Lsg.} + 39.18$ Kal. $Na_2O + 2H_2Se_{verd.} = 2NaHSe_{verd.} + H_2O + 3.80$ Cal. $Na_2O_{verd.} + H_2Se_{verd.} = Na_2Se_{verd.} + H_2O + 3.56$ Kal. FABRE (*Ann Chim. Phys.* [6] 10, 506).

			FABRE.
2Na	46.0	35.4	36.80
Se	78.8	60.2	63.20
Na_2Se	124.8	95.6	100.00

b) *Wasserhaltig.* Leitet man H_2Se in konz. NaOH, so gesteht die Flüssigkeit bald zu einem Kristallbrei, welcher sich beim Erhitzen löst und beim Erkalten lange und breite, aber dünne, farblose Kristalle anschießen läßt. Sie röten sich an der Luft und erhitzen sich. UELSMANN. — α) *Mit 4.5 Mol. H_2O.* — Man behandelt eine konz. Lsg. von β) oder δ) mit NaOH und kühlt ab. Feine, weiße Nadeln, oxydieren sich in wenigen Sekunden an der Luft; höchst zerfließlich, im Vakuum bei gew. Temp. haltbar. Lösungswärme bei 13° —3.94 Kal. FABRE.

			FABRE.
2Na	46	22.33	23.19
Se	78.8	38.35	37.89
$4.5H_2O$	81	39.32	38.92 (Diff.)
$Na_2S,4.5H_2O$	205.8	100.00	100.00

β) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man leitet in eine k. Lsg. von 3 T. Na_2CO_3 in 1 T. H_2O einen Strom von H_2Se. Lösungswärme bei 12° —5.295 Kal. FABRE.

			FABRE.
2Na	46.0	16.03	16.18
Se	78.8	27.53	27.17
$9H_2O$	162.0	56.45	56.65 (Diff.)
$Na_2Se,9H_2O$	286.8	100.01	100.00

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Man trägt in 10 ccm Natronlauge, dargestellt aus gleichen Teilen NaOH und W. und nachheriges Verdünnen mit etwa dem dritten Teil W. 6—7 g Arsenpentaselenid ein. Bei Vermeidung einer größeren Temperaturerhöhung scheiden sich bald dichte weiße Nadeln ab, welche die Flüssigkeit zum Gestehen bringen. In NaOH unl. und damit

auswaschbar; behält auf Thon gestrichen nur einen Augenblick das Aussehen verfilzter, feiner seideglänzender Nädelchen bei, da es in kurzer Zeit rosenrot, rot, dann braun wird. Zerfließt in der Wärme zu einem braunen Liquidum. CLEVER u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 117).

			CLEVER u. MUTHMANN. 1.	2.	3.
2Na	46	15.08	14.99	14.87	—
Se	78.8	25.90	22.10	21.52	25.09
$10H_2O$	180	59.02	58.42	59.39	—
$Na_2Se,10H_2O$	304.8	100.00	95.51	95.78	

δ) *Mit 16 Mol. H_2O.* — Man leitet in eine Lsg. von 1 T. Na_2CO_3, $10H_2O$ in 4 T. W. einen Strom von H_2Se. Bei Ausschluß von Sauerstoff weiß, Prismen von 3 mm Länge. Schmilzt bei 40° im Kristallwasser, gibt an der Luft Na_2CO_3, Selen und etwas Natriumselenit. Lösungswärme bei 14° —11.00 Kal. FABRE.

			FABRE.
2Na	46.0	11.15	10.80
Se	78.8	19.09	19.21
$16H_2O$	288.0	69.76	69.99 (Diff.)
$Na_2Se,16H_2O$	412.8	100.00	100.00

B. *Zweifachselennatrium, Natriumdiselenid.* — Durch Reduktion von Natriumselenit mit Kohle wird, nicht wie beim Kaliumselenit (S. 84) Na_2Se, sondern Na_2Se_2, erhalten. JACKSON (*Ber.* 7, 1277).

C. *Vierfach Selennatrium, Natriumtetraselenid.* Na_2Se_4. — Behandelt man die Lsg. von Natrium in flüssigem NH_3 mit überschüssigem Selen, so entsteht Na_2Se_4, welches bei —25° mit dem NH_3 eine dicke, braune Flüssigkeit bildet, welche bei — 55° erstarrt. Beim Erwärmen entweicht das überschüssige NH_3 und es hinterbleibt eine kristallinische braune M., in W. mit violetter Farbe löslich, ebenso mit brauner Farbe in flüssigem NH_3. Die wssr. Lsg. setzt an der Luft Selen ab und entwickelt mit Säuren unter Selenabscheidung H_2Se. HUGOT (*Compt. rend.* **129**, (1899) 299).

D. *Selenigsaures Natrium.* a) *Neutrales.* Na_2SeO_3. — α) *Wasserfrei.* — Durch Zusammenerhitzen von NaCl und SeO_2. CAMERON u. MACCALLAN (*Chem. N.* **59**, (1889) 258). Das wasserfreie Salz kristallisiert nicht beim Abkühlen, sondern nur beim Abdampfen der wssr. Lsg. bei 60°, NILSON (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 253), und zwar in kleinen luftbeständigen Körnern, BERZELIUS, in anscheinend tetragonalen Säulen, NILSON, welche wie Borax schmelzen und sich sehr leicht in W., nicht in A. lösen. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
Na_2O	62	35.76	35.5
SeO_2	111.4	64.24	64.5
Na_2SeO_3	173.4	100.00	100.0

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* Kristallisiert aus der sirupdicken Lsg. in kleinen Nadeln oder in großen, vierseitigen Säulen. L. F. NILSON.

b) *Saures.* α) $NaHSeO_3$. — Schießt bei langsamem Erkalten seiner sirupdicken Lsg. in Nadelbüscheln, BERZELIUS, in luftbeständigen Säulen an, NILSON, welche an der Luft nicht verwittern, in der Hitze unter Verlust ihres Kristallwassers (oder Konstitutions-W.?) zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer [illegible] gesteht und bei Rotglut die Hälfte der Säure v[illegible] nach MUSPRATT (*Ann.* 70, 275; *J. B* 1849, 249), nicht [illegible]

β) $2Na_2O,3SeO_2$? — Mit Na_2CO_3 neutralisierte [illegible] läßt im Vakuum schöne Kristalle anschießen, welch[illegible] stande 28.22 % Na_2O, 70.47 SeO_2 enthalten (Rechn[illegible] *Phys.* [3] 21, 119; *J. B.* 1847 u. 1848, 379).

γ) $NaHSeO_3,H_2SeO_3$. — Enthält nach Musp[illegible]

Durch Auflösen von α) in seleniger Säure und freiwilliges Verdunsten. MUSPRATT. Luftbeständige Nadeln, BERZELIUS; große luftbeständige Säulen, welche bei 100° unter Wasserverlust schmelzen. NILSON. Das geschmolzene Salz bildet eine gelbrote Flüssigkeit, welche selenige Säure und Wasser entwickelt, während Na_2SeO_3 und Na_2SeO_4 zurückbleibt. MUSPRATT.

	Geschmolzen?		BERZELIUS.
Na_2O	62	21.78	22 17
$2SeO_2$	222.8	78.22	77.83
$Na_2Se_2O_5$	284.8	100.00	100.00

Also scheint pyroselenigs. Salz untersucht zu sein. KRAUT.

E. *Selensaures Natrium.* Na_2SeO_4. — (Darst. vgl. auch Bd. I, 1, Darst. von Selen). — 1. Durch Neutralisation von H_2SeO_4 mit NaOH oder durch Verpuffen von Se mit $NaNO_3$. — 2. Man elektrolysiert eine Lsg. von Na_2SeO_3 vermittels eines Platinblechs als Anode und eines Platindrahts als Kathode, bis eine Probe in einer angesäuerten KJ-Lsg. keine Jodausscheidung mehr hervorruft. MÜLLER (*Ber.* **36**, (1903) 4262).

a) *Wasserfreies.* — Kristallisiert aus der wssr. Lsg. bei mehr als 40°. — Rhombisch; isomorph mit dem wasserfreien Na_2SO_4. Die stumpfen Endkanten der Hauptpyramide = 134°22′, die Seitenkanten derselben = 123°13′ gemessen. Die scharfen Endkanten der Hauptpyramide = 75°42′. MITSCHERLICH (*Pogg.* **12**, 138). Spez. Gew. 3.098, TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen **1870**, 16; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, (1873) 246). 3.213 PETTERSON (*Ber.* **7**, (1874) 477); PETTERSON u. EKMANN (*Ber.* **9**, (1876) 1210, 1559). —

Löslichkeit in Wasser:

t:	0	15	25.2	27	30	35.2	39.5	50	75	100
% wasserfreies Salz:	11.74	25.01	36.91	39.18	44.05	45.47	45.26	47.49	42.83	42.14

Die Kurve des Dekahydrats steigt bis ca. 32° steil an, die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt von diesem Punkte an allmählich ab. FUNK (*Ber.* **33**, (1900) 3696); MITSCHERLICH (*Pogg.* **11**, 325). Leitfähigkeit: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49). Bildungswärme (der Lsg.) = 260.0 Kal. METZNER (*Compt. rend.* **123**, (1896) 998).

b) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Die wssr. Lsg. des Na_2SeO_4 scheidet bei freiwilligem Verdunsten kleine körnige sehr flächenreiche Kristalle ab, aber mit zerfressenen Flächen und abgerundeten Kanten; bei etwas schnellerem Verdunsten über H_2SO_4 erstarrt sie zu großblättrigen Massen ohne deutliche Flächen oder zu blumenkohlartigen Gruppen. Aus unreiner, Na_2SeO_3 enthaltender Lsg. wurden einmal ansehnliche, wohlausgebildete Kristalle erhalten. TOPSÖE. — Große durchsichtige, dem $Na_2SO_4,10H_2O$ (S. 326) gleichende und mit diesem isomorphe Kristalle des monoklinen Systems. MITSCHERLICH. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **39**, 299; *J. B.* **1860**, 85). Die Kristalle, nach ∞P$\bar{\infty}$ (a) tafelförmig ausgedehnt, zeigten außerdem die Flächen ∞P(p), ∞P$\grave{\infty}$(b), P$\grave{\infty}$(q), +P(o), 0P(c). — Gemessen a : c = 108°2′; c : q = *130°19′; b : q = 139°10′; q : q an Achse a = 80°5′; an Achse c = 99°13′; o : o hintere Endkante = 93°22′; a : q = *101°28′; a : o = *118°13′; c : o = 112°32′. Deutlich spaltbar nach (a). Ziemlich glänzend, jedoch verwittern die Kristalle an trockener Luft selbst bei 4 bis 6°. Spez. Gew. 1.584 oder höher, da die Kristalle Bläschen mit Mutterlauge einschließen. TOPSÖE (*Selens. Salte*, Kopenhagen **1870**, 16). 1.603—1.621 PETTERSON. Sll. in W.; bildet leicht übersättigte Lösungen. TOPSÖE.

	Kristalle.		v. HAUER.
Na_2O	62	16.78	
SeO_3	127.4	34.48	34.76
$10H_2O$	180	48.74	
$Na_2SeO_4,10H_2O$	369.4	100.00	

Natrium, Schwefel und Selen.

A. *Natriumthioselenid.* $Na_2Se_2S,5H_2O$. — Man kocht unter lebhaftem Durchleiten von Wasserstoff Selen mit einer 25 %igen Lsg. von NaSH, wobei viel H_2S entweicht. Nach 2-stündigem Kochen ist eine klare, dunkelrote Lsg. entstanden, welche nach dem Versetzen mit viel A. und Abkühlen auf — 8° eine aus dunkelroten, sechseckigen Schuppen bestehende Kristallmasse ausscheidet. Ungemein hygroskopisch und zersetzlich, riecht nach H_2S, zerfällt in einigen Tagen in Na_2S und Selen. Beim Ansäuern entweicht aller H_2S und es fällt rotes Selen aus. Messinger (*Ber.* **30**, (1897) 805).

		Messinger.
2Na	14.11	13.94
2Se	48.47	47.72
S	9.81	9.62
$5H_2O$	27.61	28.43
$Na_2Se_2S,5H_2O$	100.00	99.71

B. *Selenopentathionsaures Natrium.* $Na_2S_4SeO_6$(?). — Soll sich in einer mit HCl nicht zu schwach angesäuerten Lsg. von SeO_2 auf Zusatz von $Na_2S_2O_3$ bilden: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2SeS_4O_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$. Die Lsg. dieses Körpers, dargestellt durch Zusammenbringen berechneter Mengen der Komponenten, ist beständig gegen konz. HCl, gibt einen Nd. mit $AgNO_3$, einen solchen von Selen mit KOH, langsam auch mit NH_3; beim Verdunsten fällt Selen aus, später kristallisiert dann $Na_2S_4O_6$; verändert sich in verdünntem Zustand einige Zeit nicht beim Kochen. $SnCl_2$ fällt in einigen Minuten Selen, überschüssiges Thiosulfat wirkt ebenso. Norris u. Fay (*Americ. Chem. J.* **23**, (1900) 121).

Natrium und Fluor.

A. *Fluornatrium.* a) *Neutrales.* NaFl. — *Bildung* vgl. Bd. I, HFl. Natrium wird von Fl unter lebhaftem Erglühen in NaFl verwandelt. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 224). — 1. Durch Neutralisieren von HFl mit NaOH. — Auch aus konz. NaCl-Lsg. fällt starke wäßrige Flußsäure, reichlicher noch Fluorwasserstoffgas NaFl; aus Na_2SO_4 erzeugt Flußsäure NaFl und $NaHSO_4$. W. Weldon; Guntz (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1558; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 1). — 2. Man mengt 100 T. Na_2SiFl_6 mit 112 T. trockenem Na_2CO_3 und W. zu einem dünnen Brei, kocht so lange noch Aufbrausen stattfindet, zerreibt den zu einem Klumpen erhärteten Brei und entzieht dem Pulver das NaFl durch kochendes W. In dieser Weise wird das Gelatinieren der Kieselsäure verhindert. Man dampft die Flüssigkeit ab, bis sie durch Ausscheidung von Kieselsäure zu opalisieren beginnt, gießt vom kristallisierten NaFl ab, dampft die Mutterlauge ein und glüht, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, wobei sich, falls Na_2SiFl_6 vorhanden, H_2SiFl_6 entwickelt. Durch Glühen mit Ammoniumkarbonat im bedeckten Tiegel wird das Na_2SiFl_6 noch vollständiger entfernt, worauf man löst, filtriert und kristallisieren läßt. Berzelius. — 3. Man glüht Natriumsilico- oder -borfluorid mit Erdalkalioxyd. Reich (*D. R.-P.* 96226 [1898)]. — 4. Man kocht feingepulverten Kryolith mit NaOH [illegible] wenigstens 30° B., bis eine herausgenommene Probe sich fast ga[illegible]ndem W. löst, dekantiert die alkalische Lau[illegible] in Krist[illegible]chiedenen NaFl, preßt dieses letztere aus [illegible] koch[illegible]er. Aus dieser Lsg. fällt man einen kl[illegible] Thon[illegible] Natriumsilicat, entfernt die Kiesel[illegible] von [illegible]ft das

Filtrat bis zur Bildung einer Salzhaut ab und reinigt durch Umkristallisieren. L. SCHUCH (*Dissertat.* Göttingen **1862**; *Ann.* **126**, 108; *J. B.* **1863**, 193). Auch kann man den Kryolith durch Kochen mit Natriumsilikat in niederfallendes Aluminiumsilikat und NaFl zersetzen und die Lsg. durch Einleiten von CO_2 von der Kieselsäure befreien. SCHUCH. Durch Zusammenschmelzen von Flußspat, $CaCO_3$, Glaubersalz und Kohle und Auslaugen der Schmelze mit W. läßt sich nach J. JEAN (*Compt. rend.* **66**, 801 u. 918; *Techn. J. B.* **1868**, 199) NaFl erhalten. — Alle Operationen zur Darst. von NaFl sind in Metallgefäßen auszuführen. – Kristallisiert bei Gegenwart von Na_2CO_3 in Oktaedern, sonst in Würfeln, welche bald wasserhell, bald opalisierend und perlglänzend sind. Schmeckt weniger scharf als KFl. Spez. Gew. 2.558 bei 14.5°. CLARKE (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, 291). 2.766. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen* 1873). — Bildungswärme: $Na_{fest} + Fl_{gasf.} = NaFl_{fest}$ ... 109.3 Kal. Lösungswärme bei 12°: $NaFl_{fest} + 400\ H_2O = NaFl_{Lös}$ .... —0.6 Kal MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, (1884) 30). Neutralisationswärme NaOH(Lsg.) + HFl(Lsg.) + 16.270 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I. 157). — Weitere physikalische Eigenschaften: DEWAR u. FLEMING (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1897) 250). — Verknistert in der Hitze und schmilzt erst über dem Schmelzpunkt des Glases. BERZELIUS. Schmp. 902° CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, 281). Schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur flüchtig, 0.549 g des Salzes verloren bei 6 Minuten langem Erhitzen auf dem Bunsenbrenner 0.4%. WALDBOTT (*J. Americ. Chem. Soc.* **16**, 418). Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 8.04 mal so schnell als die gleiche Menge NaCl, NORTON u. ROTH (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155). Reagiert alkalisch. BORODINE. Wird durch Glühen im Wasserdampf nur teilweise zersetzt. SCHUCH. S. auch W. WELDON (*Mechanic's Magaz.* **1866**, 150; *Techn. J. B.* **1866**, 127). Wird von O selbst bei hoher Temp. nicht angegriffen, von gasf. HCl schon in der Kälte, indem sich vorübergehend HFl,NaFl bildet Gibt beim Erhitzen mit NH_4Cl Natriumchlorid. GEUTHER (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **2**, (1864) 208). Schmilzt mit SiO_2 noch unter seinem Schmelzpunkte ohne Zersetzung zusammen; beim Auflösen in W. bleibt das SiO_2 wieder zurück. BERZELIUS. Ueberschüssiges $Ca(OH)_2$ zersetzt leicht zu NaOH und $CaFl_2$. SCHUCH. Zers. durch Magnesiumoxyd s. bei diesem, andere Zers. Bd. I, HFl. — Löst sich, nach H. ROSE unter schwacher Kälteerzeugung, sehr langsam in kaltem, nicht reichlicher in kochendem W.; die Auflösung liefert beim Abdampfen wieder Kristalle oft unter Lichtentwicklung. BERZELIUS. 100 T. W. lösen bei 16° höchstens 4.78 BERZELIUS, bei 15° 4 T. NaFl. FREMY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, 32). 100 g W. lösen bei 18° 4.4 T. NaFl. Diese Lsg. enthält 4.3% des Salzes, ihr spez. Gew. beträgt 1.044. MYLIUS u. FUNK (*Ber.* **30**, 1718). Ueber Leitfähigkeit ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 96); WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49). Dissoziationswärme bei 29° —84 cal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, 339). Löst sich fast gar nicht in A. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, 13). S. auch GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **2**, 21).

			FREMY.	SCHUCH.
Na	23	54.76	54.53	54.79
F	19	45.24	45.47	
NaF	42	100.00	100.00	

HINTZ u. WEBER (*Z. anal. Chem.* **30**), fanden in einem käuflichen Produkt, 30, NaFl 65.65%; NaCl 0.74%; Na_2CO_3 13.89%; Na_2SO_4 1.96%; K_2SO_4 0.74%; Na_2O, an SiO_2 gebunden 1.50%; SiO_2, z. T. an Na_2O gebunden, 10.11%; $CaCO_3$ 0.25%; $MgCO_3$ 0.32%; Fe_2O_3 0.48%; Al_2O_3 0.17%; H_2O 3.97%.

b) *Einfachsaures.* NaFl,HFl. — Man läßt mit HFl übersättigtes NaFl freiwillig verdunsten. BERZELIUS. Wird auch aus A. und Essigsäure oder alkoholischer Benzoesäure wie die entsprechende Kaliumverbindung (S. 90) erhalten. BORODINE. — Wasserfreie, farblose, kleine rhomboedrische Kristalle von scharfem

rein saurem Geschmack. BERZELIUS. Häufig Zwillinge nach der Basis. Rhomboederwinkel 74°36′; die aus- und einspringenden Zwillingswinkel 133°30′. MARIGNAC. Sie entwickeln in der Hitze, indem sie weiß werden und die Kristallform behalten, wasserfreie HFl [33 % MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 18; *J. B.* **1857**, 128)] und hinterlassen 68.1 % NaFl (Rechn. 32.29 u. 67.71 %). Mit der sechsfachen Menge PbO geglüht, entwickeln sie 14.4 % W. (Rechn. 14.51 %). Ziemlich schwer in k., leichter in h. W. löslich. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, 13). Zersetzt sich beim Lösen in W. in NaFl und HFl. COHEN (*Chem. N.* **54**, (1886) 17). — Bildungswärme = 17.10 Kal. Lösungswärme bei 12°: NaFl,HFl + $400H_2O$ = NaFl,HFl . . . . —0.62 Kal. MOISSAN. Bildungswärme der Lsg. aus NaFl (fest) + HFl (gasf.) = —0.29 Kal. THOMSEN.

B. *Fluornatrium mit schwefelsaurem Natrium.* NaFl,Na_2SO_4. — Bei Darst. von NaFl mit Hilfe von schwefelsäurehaltiger Flußsäure kristallisierte aus der Mutterlauge dieses Salz. — Kleine, ziemlich glänzende, sechsseitige Blättchen, wahrscheinlich des hexagonalen Systems. OP (o) etwas gebogen oder geknickt und nach mehreren Richtungen gestreift; an den Seiten der Blättchen horizontal gestreifte Flächen R (r); — ½R (s); — 2 R (t). Zwillinge parallel OP, deren obere Hälfte der unteren symmetrisch ist. Die wegen der gestreiften Kristallflächen wenig genauen Messungen ergaben: r : r = 78° ungef.; r : s = 128°50′ bis 129°50′; s : s = 103°—104°; t : t = 65°—66°; t : r = 122°—123°; o : s = 133°—135°; o : t = 103°—105′; o : r = 63°30′ bis 64°. Die optische Untersuchung entschied nicht für das hexagonale System, doch stimmen die unter dieser Annahme berechneten Winkel mit den gemessenen ziemlich gut. — Dekrepitiert beim Erhitzen und schmilzt beim Rotglühen unter Verlust von anhängendem Wasser. Läßt sich ohne Zersetzung aus W. umkristallisieren. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, 236; *J. B.* **1859**, 106).

			MARIGNAC.
NaFl	42	22.83	22.45
Na_2SO_4	142	77.17	77.55
NaFl,Na_2SO_4	184	100.00	100.00

Natrium und Chlor.

Das Natrium verbrennt nach H. DAVY bei gewöhnlicher Temp. im Chlorgase mit lebhaftem rotem Funkensprühen zu NaCl, nach WANKLYN (*Chem. N.* **20**, 271; *J. B.* **1869**, 252) wirkt Cl selbst auf Na, welches zu schmelzen anfängt, nicht ein. Bei —80° behält das Na in flüssigem Cl seinen Glanz. DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, 817; *Ann.* **56**, 160). S. auch Bd. I, bei Chlor. — In flüssigem Chlor auch bei dessen Siedetemperatur unveränderlich. GAUTIER u. CHARPY (*Compt. rend.* **113**, 597). Mit NaCl gemischtes Na wird von Cl und Br energisch angegriffen. ROSENFELD (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 421). In verflüssigtem HCl bläht sich Na nicht unerheblich auf, ohne daß Gasentw. eintritt. Die Löslichkeit in Salzsäure bei - 80° ist nicht völlig aufgehoben, sondern nur stark verlangsamt. DORN u. VÖLLMER (*Wiedem. Ann.* [2] **60**, 468).

A. *Natriumsubchlorid.* Na_4Cl_2. — Graublaue, wie Kaliumsubchlorid (S. 91) zu erhaltende Masse. H. ROSE. Das blaue Steinsalz von Staßfurt verdankt nach S. W. JOHNSON (*Dana's Syst.* 112) seine Farbe vielleicht einem Gehalt an Subchlorid. Die blaue Farbe verschwindet beim Lösen in W. oder beim Erhitzen. Gefärbtes Chlornatrium erhält man künstlich durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, GOLDSTEIN (*Wiedem. Ann* **54**, (1895) 371). Wird [illegible] STEIN für eine allotrope Modifikation gehalt[illegible] WIEDEMANN u[illegible] (*Wiedem. Ann.* **54**, (1895) 622; **64**, (1898) 78), [illegible]nisch mit S[illegible] von ELSTER u. GEITEL (*Wied. Ann.* **59**, [illegible] seine [illegible] Ladung im Lichte schneller verlie[illegible]

von Natriummetall in NaCl. — Auf chemischem Wege erhält man gefärbtes NaCl durch Erhitzen von NaCl mit Natrium- oder Kaliumdampf in zugeschmolzenen Röhren bis zur beginnenden Rotglut. Die Farbe ist gelb bis braun und geht beim Erhitzen über Rosa und prachtvoll Blauviolett in das Cyanblau des natürlichen Steinsalzes über, worauf bei weiterem Erhitzen das ursprüngliche Gelb wieder erscheint und durch immer höhere Erwärmung die ganze Farbenskala mehrmals wiederholt werden kann, allerdings unter immer stärkerer Abnahme der Intensität. Das künstlich dargestellte blaue Steinsalz irisiert rot. Kühlt man ab, so bleibt die betreffende Farbe bestehen, sogar unter W. in einer gesättigten Chlornatriumlösung. GIESEL (*Ber.* **30**, (1897) 156); KREUTZ (*Ber.* **30**, (1897) 403; *Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Krakau*; *April* 1892; *April* 1895; *März* 1896). — Radiumstrahlen färben in einem violetten Glasrohr eingeschlossenes NaCl orange. ACKROYD (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 108). Nach ABEGG (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897) 118) zeigt die Lsg. der blauen Verb. nicht alkalische Rk. und keine Reduktionswirkung, weshalb die Farbenveränderung nicht durch Reduktion verursacht sein kann. Vgl. auch WITTGEN u. PRECHT (*Ber.* **16**, 1454). — Gasf. HCl reagiert selbst mit geschmolzenem Na nur sehr langsam, wenigstens bei Abschluß von Feuchtigkeit. Das Metall wird zuerst blaugrau, dann schwarz, wobei Subchlorid entsteht. COHEN (*Chem. N.* **54**, (1886) 17). — Vgl. hierzu auch Kaliumsubchlorid, (S. 91), sowie KCl, (S. 99); ferner LE ROUX (*Compt. rend.* **67**, (1868) 1022).

B. *Chlornatrium.* NaCl. a) *Wasserfrei.* — *Kochsalz, Halit, Salz.* — Findet sich sowohl in ausgedehnten Lagern in verschiedenen geologischen Formationen als *Steinsalz*, wie auch im gelösten Zustande im Meerwasser, in den Salzsolen und in kleinerer Menge in fast jedem Brunnen- oder Quellwasser. Der Chlornatriumgehalt des Weltmeeres, mit Ausschluß der Nordsee, des Kattegat, der Ostsee, des Mittelmeeres und des schwarzen Meeres, beträgt 2.6 bis 2.9 %, er sinkt in der Nordsee bis zu 2.4, im Kattegat und Sunde bis zu 1.0, in der Ostsee unter $^1/_2$%. FORCHHAMMER. S. eine Zusammenstellung dieser u. a. Angaben bei KNOP (*Kreislauf des Stoffes*, Leipzig **1868**, 2, 137). Im Guano CHEVREUIL (*Compt. rend.* **74**, 493).

Das Natriumchlorid wird entweder durch Bergbau gewonnen und dann in der Regel von anhängendem Thon, eingesprengtem Anhydrit u. a. durch Kristallisation getrennt. Oder durch Verdunsten der Salzsolen, sowohl der als Salzquellen hervortretenden, als auch der Solen, welche durch Auslaugen thonhaltiger Salzlager (Berchtesgaden u. a.) dargestellt werden. Endlich durch Verdunsten des Seewassers in Salzgärten. Bei der Zers. des $NaNO_3$ mit KCl behufs Darst. von KNO_3 wird es als Nebenprodukt erhalten. Ueber Reinigung des so erhaltenen Produktes: MERCKLIN u. LÖSEKANN (*D. R.-P.* 70994).

Bei der Gewinnung durch Verdunsten von Seewasser fällt zuerst $CaCO_3$ und $CaSO_4$ aus. Da die Löslichkeit des letzteren Salzes in einer Lsg. von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ bedeutend herabgesetzt ist, so ist die Ausscheidung beendet, wenn die Lsg. 25° B. zeigt. Alsdann kristallisiert NaCl, doch konzentriert man nicht weiter als bis 30° B., da sich sonst Mg-Salze beimengen. (Vgl. S. 94.) Die rote Färbung des so erhaltenen Salzes soll hauptsächlich einer Bakterienart (*Monas Dunalii*) zuzuschreiben sein. JOLY. — Die Abscheidung der Fremdkörper aus Solen geschieht durch Eindampfen, nachdem ev. vorher Konzentration auf einem Gradierwerk stattgefunden hat. Der sich auf den Zweigen des Gradierwerks absetzende DORNSTEIN besteht hauptsächlich aus $CaSO_4$, ferner aus $CaCO_3$ und $Fe(OH)_3$. Beim Einsieden scheidet sich dann zunächst der PFANNSTEIN ab, welcher aus einer Doppelverbindung von $CaSO_4$ und Na_2SO_4 besteht, in zweiter Linie fällt NaCl aus, welches durch Soggen von der Mutterlauge zu trennen ist, die ihrerseits die leichter löslichen Verunreinigungen enthält. Die Mutterlauge wird dann von neuem mit Sole versetzt und der Prozeß wiederholt. — Beim Eindampfen von Sole im Vakuum benutzt man als Kühlwasser neue Portionen Sole, welche, hierdurch erwärmt, über Steinsalz geleitet wird, und so gesättigt, beim Abkühlen Salz fallen läßt SALZBERGWERK NEU-STASSFURT (*D. R.-P.* 48873).

Spezielle Verfahren: Man setzt der gesättigten Sole eine ihrem Gehalte an Sulfaten äquivalente Menge $BaCO_3$ zu, wodurch neben $BaSO_4$, $CaCO_3$ und $MgCO_3$ ausgefällt wird; aus der abgezogenen Sole wird das NaCl durch hochprozentigen A. in feinkörniger Gestalt ausgefällt. KOSMANN (*D. R.-P.* 86318). — Von beigemengtem Thon reinigt man Steinsalz, indem man es in basisch ausgefütterten Oefen unter Zugabe von Alkali, Erdalkali, Karbonat oder Silikat schmilzt, wobei der Thon in eine schwere, zu Boden sinkende Schlacke eingeht. LAWTON u. DODGE (*D. R.-P.* 69592). — Eisen, Kalk und Magnesia können aus der Sole

durch Zusatz von Tricalciumphosphat als Phosphate ausgefällt werden. MONSANTO (*D. R.-P.* 55976). — BALL (*Dingl.* **218**, 531), fällt aus Sole das NaCl durch Einleiten von Salzsäuregas, welches bei der Sulfatbereitung entweicht. — Aus kaliumhaltigen, kochsalzreichen Laugen fällt man NaCl durch Zusatz von $MgCl_2$-haltigen Mutterlaugen. FISCHER (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 222), oder Aussalzen der Sole mit $CaCl_2$-Lsg., HAZLEHURST (*Engl. Pat.* 3015 *v. 9. Feb.* **1884**; *Ber.* **18**, 418c), oder durch Umkristallisieren aus heißer $CaCl_2$-Lsg. vom spez. Gew. 1.1. DEGENER (*D. R.-P.* 42422). HIRZEL (*D. R.-P.* 73162), gewinnt NaCl aus Sole durch Abkühlung auf —15 bis —20°, wobei das Hydrat $NaCl,2H_2O$ auskristallisiert. CANTENOT, indem er vorgewärmte Sole fein zerstäubt einem schwachen Luftstrom entgegenführt. (*D. R.-P.* 76546.)

Das käufliche NaCl enthält meist bis zu einigen Proz. $MgCl_2$, auch $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaSO_4$ und KCl. Diese Salze werden durch Fällen der h. Lsg. mit Na_2CO_3, Neutralisieren des überschüssigen Na_2CO_3 mit HCl und darauffolgende Kristallisation beseitigt, wobei auch etwa vorhandenes NaJ und NaBr in der Mutterlauge bleiben. Siehe FUCHS (*Kastn. Arch.* **7**, 409), WITTSTEIN (*Repert.* **65**, 361). — STAS (*Atomgew. u. Proport.* 270) reinigt NaCl aus Steinsalz durch 6-maliges Umkristallisieren, digeriert die Kristalle mit A. von 65° und H_2PtCl_6, so daß $^1/_3$ ungelöst bleibt, fällt die abgegossene Lsg. mit NH_4Cl, verdampft und schmilzt den Rückstand. So gereinigt enthält es noch Kieselsäure, zu deren Entfernung man wie beim KCl (S. 94) verfährt.

Eigenschaften. — Kristallisiert in Würfeln, die sich, falls sie an der Oberfläche entstehen, in Form vierseitiger, innen hohler und treppenförmiger Pyramiden aneinander lagern. Die in gewöhnlicher Weise an der Oberfläche der verdunstenden Flüssigkeit entstehenden Würfel sind durchscheinend trübe; glasartig durchsichtige Würfel bilden sich am Boden des Gefäßes, wenn eine gesättigte NaCl-Lsg. zur freiwilligen Verdunstung offen hingestellt wird (wobei sie sich übersättigt), bis Spuren von Kristallen entstehen, dann bedeckt wird, wobei durch Kristallisation in Berührung mit den am Boden liegenden Kristallen Entsättigung eintritt. FR. MOHR (*Pogg.* **135**, 667; *C.-B.* **1871**, 270). Da fremde Beimengungen die Entstehung übersättigter Lsgg. begünstigen, so erhält man klare Würfel leichter aus mit $FeCl_3$ vermischten Kochsalzlösungen oder aus Solmutterlaugen. L. A. BUCHNER (*N. Repert.* **20**, 151; *C.-B.* **1871**, 270). Auch durch Hinstellen einer durch Zers. von Nephelin oder Phonolith mit HCl erhaltenen Kieselgallerte. G. ROSE (*N. Repert.* **22**, 428). — An natürlichen Kristallen beobachtete v. KOBELL (*Jahrb. Min.* **1862**, 599) ∞O2. Die Kristalle im Salzbergwerk Neu-Staßfurt zeigen die folgenden Formen: 1. reine Oktaeder. 2. Kombinationen von Oktaedern mit Hexaedern. 3. Solche von Oktaedern, Hexaedern und Pyramidenwürfeln. 4. Solche von Hexaedern und Pyramidenwürfeln; bei 4. waren die Pyramidenwürfelflächen offenbar nur durch Auflösung des Würfels gebildet worden. PRECHT (*Z. angew. Chem.* **1891**, 625). — Aus reinen wssr. Lsgg., sowie in Gegenwart vieler Salze kristallisieren nur Würfel; bei Gegenwart von Harnstoff, Cadmium- und Chromchlorid erhält man Oktaeder und Würfeloktaeder. Trocknet man eine mit Antimonoxydbaryum versetzte NaCl-Lsg. vollständig ein, so kristallisieren zuletzt sehr flächenreiche Kristalle, welche die folgenden Formen zeigen: (100), (111), (110), (211), (221), (332), (210), (410). TRAUBE (*C.-B.* [4] **64**, II. 794; *Jahrb. f. Miner.* **1892**, II. 163); ORLOFF (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 515). Das aus wssr. Lsg. durch A. gefällte NaCl bildet Würfel, FRANKENHEIM; bei Gegenwart von Harnstoff, ROMÉ DE L'ISLE (*Cristallogr.* **1783**, 1, 379), VAUQUELIN u. FOURCROY (*Ann. Chim.* **32**, 130), von Borax oder besser noch von Borsäure, BEUDANT (*Ann. Chim. Phys.* **8**, 41), von Natriumhydroxyd oder vierfach-oxals. Kalium liefert die wäßrige Lösung Oktaeder oder bei kleinerem Zusatz Würfeloktaeder. L. FRANKENHEIM (*Pogg.* **111**, 58). A. KNOP (*Ann.* **127**, 68; *J. B.* **1863**, 179) erhielt aus der Lösung von NaCl in Harn das Hexakisoktaeder $^6/_5O^3/_3$, dessen längere Kante 166°, die mittlere 130°20′, die kürzeste 171° maß; auch scheinbar reine Oktaeder zeigten sich stets aus Hexakisoktaedern zusammengesetzt. — Kristallisiert aus heißer HCl in Nadeln, welche 5.48% Wasser enthalten und in einiger Zeit in die gewö[illegible] übergehen. BEVAN (*Chem. N.* **35**, 17). — Die [illegible] net spaltbar, doch ist nach KARSTEN Steinsalz [illegible] he Struktur, von muscheligem Bruch und o[illegible] werden leicht Sprünge nach den [illegible] — Aetzfiguren am Steins[illegible] würfel und durch Ikositet[illegible]

Brauns (*N. Jahrb. Mineral.* 1, 118). — Härte 2.5; parallel der Kante von ∞O∞ härter als in den Diagonalen. — Durch die Körnerprobe, Pressung oder Durchbohrung läßt sich leicht bleibende Doppelbrechung des Lichtes hervorrufen. In hohem Grade diatherman. — Wird in doppelbrechenden, durch Flüssigkeitseinschlüsse meist trüben Kristallen erhalten durch Beschleunigung der Kristallisation durch Temperaturänderung, oder Zusatz einer gelatinösen Substanz oder A. zu der Lsg. Ben Saude (*Bull. soc. min. franç.* 6, 260). — Die Kristalle sind, obgleich optisch isotrop, ungleich elastisch nach verschiedenen Richtungen. Voigt. Die Dielektrizitätskonstante ist nach allen Richtungen gleich, die elektrische Leitfähigkeit aber, wie die Elastizität, am größten in der Richtung senkrecht zu den Würfelflächen, mittelgroß senkrecht zu den Rhomboederflächen und am kleinsten senkrecht zu den Oktaederflächen. Braun (*Wiedem. Ann.* [2] 31, 855). — Gibt mit KCl, LiCl oder NH_4Cl keine Mischkristalle. Krickmeyer (*Z. physik. Chem.* 21, (1896) 53). —

Spez. Gew. bei 0° 2.16 Quincke, gegen Wasser von 3.9° 2.157 H. Schröder, 2.204 Ch. Deville, bei 16° 2.162 Stolba, bei 17° 2.167 Retgers (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 289), bei 20° 2.174 ± 0.003 Krickmeyer. Spez. Gew. nach dem Schmelzen, wenn rasch abgekühlt wurde, 2.125, wenn langsam 2.150 Stas. Spez. Gew. beim Schmelzpunkte 1.612 Quincke (*Pogg.* 138, 141; *J. B.* 1869, 35). Spez. Gew. bei 800—1000°: 1.500 - 0.00054 (t — 900). Brunner (*Z. anorg. Chem.* 38, 350). Spez. Gew. des kristall. Steinsalzes 2.135 Hunt, 2.195 gegen W. von 4° Ch. Deville (*Compt. rend.* 40, 769; *J. B.* 1855, 14). Zahlreiche andere Bestimmungen des spez. Gew. des NaCl differieren von 2.145 bis 2.24. — Das schnell kristallisierte NaCl verknistert im Feuer. Dichtes Steinsalz mit muscheligem Bruch verknistert nicht, solches mit verworren blättrigem Bruch nur zuweilen sehr schwach, krist. Steinsalz verknistert in der Regel, doch stets sehr schwach. Karsten. Es schmilzt in der Rotglühhitze und verflüchtigt sich dabei bereits etwas, so daß es nach Stas nicht ohne Verlust geschmolzen werden kann. Vgl. Bd. I, 1, Chlormetalle, vgl. ferner: Braun (*Pogg.* 154, (1875) 161; Poincaré (*Ann. Chim. Phys.* [6] 21, (1890) 310; auch H. Rose (*Pogg.* 31, 133), A. Mitscherlich (*J. prakt. Chem.* 83, 485), Mulder (*Z. anal. Chem.* 6, 217). — Unreines NaCl erstarrt nach dem Schmelzen kristallinisch, reines mit ebener Oberfläche, glänzendem und bei größeren Massen nicht mehr blättrigem Bruch. Karsten. — Schmp. 815.4°. V. Meyer, Riddle u. Lamb (*Ber.* 27, 3140). 772° Carnelley; 775° Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [2] 47, 300). 792° Ramsay u. Eumorfopoulos (*Phil. Mag.* [5] 41, 62). 813° Mc. Crae (*Wiedem. Ann.* 55, 95). Daten über die Schmpp. von Gemischen von NaCl mit anderen Salzen gibt Le Chatelier (*Compt. rend.* 118, 709). — Sendet bei Weißglut einen weißen Dampf aus, welcher nach HCl riecht, aber blaues Lakmuspapier nicht rötet. Meldrum (*Chem. N.* 78, 225). Das Molekulargewicht des Dampfes entspricht bei 2000° der Formel NaCl. Nernst (*Nachr. Akad. Wiss.*, Göttingen 1903, 75). Ueber Dissoziation des Dampfes vgl. De Sandervall (*Compt. rend.* 116, (1893) 641). Elektrolyse des Dampfes: Wilson (*Phil. Mag.* [6] 4, (1902) 207).

Neutral. Schmeckt rein salzig. Auch reines NaCl ist schwach hygroskopisch, Stas; es nimmt an feuchter Luft 0.5 bis 0.6 % W. auf, die es an trockner wieder verliert. Geglühtes NaCl nimmt an feuchter Luft nicht an Gewicht zu. Karsten (*Salinenkunde*, Berlin 1847, 2, 38). Spez. Wärme von Steinsalz zwischen 13 und 45° 0.216, Kopp (*Ann. Suppl.* 3, (1864) 1, 289); von NaCl zwischen 13 und 46° 0.213; zwischen 15 und 98° 0.21401 Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 154; *Pogg.* 53, 60, 243). — Refraktionsindex N_F = 1.54402 bei 18° Le Blanc (*Z. physik. Chem.* 10, (1892) 433); ferner Langley (*Ann. Chim. Phys.* [6] 9, (1886) 433); Ketteler (*Wiedem. Ann.* 31, (1887) 322); Stefan (*Ber. Wiener Akad.* 63, (1871) 239); Baden-Powell (*Pogg.* 69, (1846) 110); Bedson u. Williams (*Ber.* 14, (1881) ...); Mülheim (*Z. Kryst.* 14, (1888) 202); Rubens u. Snow (*Wiedem. Ann.* ... (1892) 529). — Kapillaritätskonstante des geschmolzenen Salzes ... Quincke (*Pogg.* 138, (1869) 141). Leitfähigkeit desselben ... Braun (*Pogg.* 154, (1875) 161); Poincaré (*Compt. rend.* 1...

Molekularrotation bei 15.5° fest 4.080, in Lsg. 5.068. PERKIN (*J. Chem. Soc.* **65**, 25). — Bildungswärme 97.300 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **86**).

Wird von H unter keiner Bedingung reduziert. Fl verwandelt schon in der Kälte in Fluorid. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 224). Brom gibt bei gew. Temp. ca. 5.5 % bei 400° ca. 7 % NaBr, POTILITZIN (*Ber.* **9**, (1876) 1025; **12**, (1879) 2370). Auch Jod vermag einen Teil des Cl zu ersetzen. LE ROUX (*Compt. rend.* **67**, (1868) 1022). S und Se sind nach LE ROUX ohne Einwirkung, desgl. nach KARSTEN. Nach VOGEL entsteht etwas Natriumsulfid, nach BÉMELMANS (*D. R.-P.* 49628) bildet sich beim Zusammenschmelzen mit S Natriumsulfid und Chlorschwefel. O liefert erst bei heller Rotglut Spuren von Chlor, SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 407); bei Gegenwart von Wasserdampf entsteht dagegen Na_2O. CABOT (*Chem. N.* **31**, 149). Ueberhitzter Wasserdampf allein wirkt nach KUNHEIM (*Diss. Göttingen* 1861) nicht ein, nach SPRING (*Ber.* **18**, (1885) 345) findet in der Hitze Zersetzung statt, und zwar um so leichter, je weniger die Reaktion fortgeschritten ist. Dieselbe hört auf, wenn auf 8 Mol. NaCl 1 Mol. NaOH gebildet ist. Vgl. auch GORGEU (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1108, 1164). — Borsäure, Borax und Magnesiumborat, auch SiO_2 schmelzen mit NaCl nicht zusammen und zersetzen es nicht. KARSTEN. Beim Glühen bei Luftzutritt entwickelt Borsäure Chlor. DELALANDE u. PRUDHOMME (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, 74). Vgl. auch LAMY (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 2). GORGEU. — Falls Wasserdampf hinzutritt, zersetzen B_2O_3, R. BÖHME (*Wagner, Regesten der Sodafabrik.* Leipzig **1866**, 23), Al_2O_3, TILGHMAN (*Dingl.* **106**, 196), SiO_2, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, das NaCl beim Glühen unter Entweichen von HCl, Bildung von Natriumborat, Natriumaluminat oder Natriumsilikat. Vgl. Bd. I, 1, Chlormetalle. Ein Gemenge von $FeSO_4$ und NaCl entwickelt beim Rösten an der Luft reichliche Mengen Chlor und bildet Na_2SO_4. BARRESWIL (*J. Pharm.* [3] **17**, 443; *J. B.* **1850**, 273). Vgl. S. 322. Andere Zers. des Chlornatriums S. Darst. v. Na_2CO_3 und Bd. I, 1, Chlormetalle. Verh. gegen SO_3 (S. 366). — P_2O_5, CrO_3, MoO_3 geben bei gewissen Tempp. Säurechloride. KOLBE u. LAUTEMANN (*Ann.* **113**, (1860) 240); FEHLING (*Handw. d. Chem.* **4**, (1886)). 2 Vol. HCl-Gas werden in einer halben Stunde von 1 Vol. NaCl absorbiert, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 99), woraus auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden kann, welche durch W. zerlegt wird. — Ueber Rk. mit Na-Dampf vgl. Na_4Cl_2 (S. 354). Zerfällt durch Glühen mit Kalium in KCl und Natrium, H. DAVY. Wird von Mg in geschmolzenem Zustande reduziert, jedoch nur schwierig und unvollständig. SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* **267**, (1892) 224). Metallisches Ca reduziert gleichfalls. MOISSAN. Desgl. metall. Al. FRANK (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 236. Vgl. übrigens Darst. von Na. — Die gesättigte Lsg. von NaCl wirkt merklich auf Gußeisen und bei höherer Temp. auf Blei ein. LUNGE (*Dingl.* **261**, 131). Schmelzendes NaCl wird durch H_2S (bis zu 15 %) unter Bildung von Natriumsulfid zersetzt, reichlicher bei Gegenwart von Wasserdampf. KINGZETT (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 456; *C.-B.* **1873**, 225). Mit NH_4HSO_4 entsteht zuerst NH_4NaSO_4 und HCl, dann $NaHSO_4$ und NH_3. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 3). — Ueber die Elektrolyse vgl. Darst. von Na, NaOH, NaOCl und $NaClO_3$. — NaCl löst sich nicht im flüss. CO_2. CAILLETET. Verhalten gegen NH_3 vgl. S. 366.

	STAS.		
		Berechnet u. gefunden.	DUMAS.
Na	23.043	[illegible]	39.33
Cl	35.457	[illegible]	60.67
NaCl	[illegible]	[illegible]	100.00

S. auch Atomgew. [illegible] Analysen [illegible] in *Dana's Syst.* 6. Aufl. 156; *Kerl's Grundriss der* [illegible] Braunsch[illegible]

b) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Vgl. bei a, S. 355. BEWAD.

c) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus gesättigter Kochsalzlösung bei —10°, LOWITZ (*Crell. Ann.* **1793**, 1, 314), FUCHS (*Kastn. Arch.* **7**, 407), bei —5°. NÖLLE (*Ann.* **2**, 93). — Läßt man verdünnte Kochsalzlösung bei +15° auf einer Glasplatte verdunsten, so beobachtet man mit Hilfe des Mikroskops, daß sich zuerst platte Tafeln dieser Verbindung bilden, in welchen bei weiterem Austrocknen kleine Würfel entstehen, welche wachsen und allmählich die ganze Substanz der Tafeln in sich aufnehmen; zuweilen erfolgt diese Umwandlung plötzlich. EHRENBERG (*Pogg.* **36**, 240). FRANKENHEIM (*Pogg.* **37**, 638). — Große wasserhelle Säulen des monoklinen Systems, nach MITSCHERLICH (*Pogg.* **17**, 385), isomorph mit $NaBr,2H_2O$ (S. 371) und $NaJ,2H_2O$ (S. 374). Auch HANKEL's (*Pogg.* **53**, 623) Messungen mit dem Anlegegoniometer ergeben übrigens übereinstimmende Formen, wenn man die Achse b halb so lang nimmt, jedoch ungleiche Neigungswinkel der schiefen Achse. Kombinationen von ∞P (p); ∞P$\bar{\infty}$ (a); ∞P$\grave{\infty}$ (b); ∞P2 (m); —P (o); +P (n). — Gemessen n : n = *116°30'; o : a = *122°0'; n : a = 111°0'; p : a = 136°; m : a = 150°. — Die Kristalle verwittern an der Luft schon nahe über —10°, MITSCHERLICH; über 0° zerfließen sie und hinterlassen ein aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver, FUCHS. Sie werden bei der leisesten Berührung mit der Hand undurchsichtig und behalten jetzt auch über 0° ihre äußere Gestalt, während ihr Inneres aus sehr kleinen Würfeln zusammengesetzt ist. MARX (*Schw.* **49**, 161). S. auch DE COPPET (*Compt. rend.* **74**, 328; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, 201).

			MITSCHERLICH.	KARSTEN.	FUCHS.	LOWITZ.
NaCl	58.5	61.90	59,89	60.4	54.2	52
2 H_2O	36	38.10	40.11	39.6	45.8	48
$NaCl,2H_2O$	94.5	100.00	100.00	100.0	100.0	100

d) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Die Existenz dieses Hydrates, zu welchem eine 32.5 %ige NaCl-Lsg. bei —23° erstarren soll, GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 9); MENDELEJEFF (*Ber.* 8, (1875) 540), ist nach ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 715), unwahrscheinlich.

e) *Wässrige Lösung.* — 100 T. Wasser lösen bei

—15	—10	—5	0	5	9	14	25	40	50	60°
32.73	33.49	34.22	35.52	35.63	35.74	35.87	36.13	36.64	36.98	37.25

70	80	90	100	109°7
37.88	38.22	38.87	39.61	40.35

nach POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 469); ferner nach C. MÖLLER (*Pogg.* **117**, 386; *J. B.* **1862**, 11) bei

0	9	12	15	20	25	30°	
35.59	35.72	35.77	35.68	35.77	35.81	36.00	T. NaCl.

nach DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 427 bei

—14.0	—6.25	—5.95	0.0	3.6	5.3	13.75	20.85	25.45	38.55	44.75°
32.5	34.22	34.17	35.7	35.79	35.94	35.8	35.63	35.90	36.52	36.64

55.0	59.93	70.0	74.45	82.05	93.65	101.7	108.5	109.73	
36.99	37.14	38.10	37.96	38.41	38.90	40.76	39.4	40.38	T. NaCl.

Im Original noch einige Zwischenwerte. — Andere Löslichkeitsbestimmungen von FUCHS, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **11**, 310), UNGER (*J. prakt. Chem.* 8, 285), KOPP (*Ann.* **34**, 260), FEHLING (*Ann.* **77**, 382; *J. B.* **1851**, 334); MULDER (*Scheikund. Verhandel.* Rotterdam **1864**, 37); NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **136**, 315); ETARD (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1277).

Hiernach ist die Löslichkeit zwischen 0 und 30° eine gerade oder sehr schwach gebogene, wenig steigende, bei höherer Temp. eine gegen die Richtung der Abszissenachse konkav gebogene (nach NORDENSKJÖLD logarithmische) und durchschnittlich steilere Linie. GAY-LUSSAC's Formel $V = 35.15 + 0.04768\,t$ paßt auch dann nicht, wenn man für 35.15 die Zahl 35.52 als Mittel von POGGIALE's und MÖLLER's Bestimm. substituiert. Noch abweichendere Resultate gibt G. KARSTEN's (*Karsten u. v. Dechens Archiv f. Miner. u. Hüttenk.* **20**, 45) aus seinen eigenen zahlreichen Versuchen berechnete Formel für den Prozentgehalt gesättigter Kochsalzlösungen: $P = 26.519 + 0.0169559\,t + 0.0000901615\,t^2$, nach welcher z. B. 100 T. W. lösen sollten bei

0	10	20	40	60	80	100	108°	
36.088	36.42	36.79	37.63	38.62	39.76	41.07	41.64	NaCl.

Nach ANDREÄ (*J. prakt. Chem.* [2] 92, (1884) 465 lautet die Löslichkeitsgleichung: $S = 35.63 + 0.007889\,(t-4) + 0.0003113\,(t-4)^2$. NORDENSKJÖLD's Formel lautet: Log S = 0.4484

$+ 0.0105 \left(\frac{t}{100}\right) + 0.0319 \left(\frac{t}{100}\right)^2$. Diejenige von KOPP (*Ann.* **34**, 260): $S = 35.48 + 0.024748\,t$ $0.0001000\,t^2 + 0.0000026555\,t^3$. Die Löslichkeit für $t > 20^0$ entspricht der Formel $S = 34.359 + 0.0527\,t$. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 427). Nach RAUPENSTRAUCH (*Monatsh.* **6**, (1885) 563): $39.575 + 0.0088588\,(t - 0.5) + 0.00027955\,(t - 0.5)^2$.

Die Löslichkeit ist eine etwas größere bei 20 und 40 Atmosph. Druck. C. MÖLLER. Die gesättigte Lsg. zieht aus der Luft W. an. FEHLING. Sie wird in offenen Gefäßen durch Verdunstung an trockner Luft zu einer übersättigten. MÖLLER. — Die Gegenwart fremder Salze vermehrt die Löslichkeit, besonders in der Hitze. S. $CaCl_2$ und $MgCl_2$ mit NaCl. Im Gemisch mit KCl haben beide Salze veränderte Löslichkeit, derart, daß die Löslichkeitskurve eine gerade Linie wird. ETARD (*Compt. rend.* **109**, 740). Löslichk. in NaOH: WINTELER (*Z. Elektrochem.* **7**, 360).

Bei der Lösung findet geringe Kontraktion statt. SCHMIDT (*Monatsh.* **11**, (1890) 35). Die Ausdehnung der Kochsalzlösungen beim Erwärmen erfolgt regelmäßiger als die des Wassers, außerdem in einem höheren und mit dem Salzgehalt steigenden Grade. G. KARSTEN.

Siedetemperatur der wssr. Lösung: (a = g NaCl in 100 g Wasser).

a:	0	6.6	12.4	17.2	21.5	25,5	29.5	33.5	37.5	40.7
Siedep.:	100	101	102	103	104	105	106	107	108	108.8

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 438).

a:	7.6	11.0	14.9	16.1	18.8	22.3	24.0	26.0	28.7
Siedep.:	102.2	103.0	104.2	104.8	106.1	107.1	107.7	108.7	109.5

DROOP RICHMOND (*Analyst.* **18**, (1893) 142).

Der Siedepunkt von Kochsalzlösungen nachstehenden Prozentgehaltes liegt nach G. KARSTEN bei:

NaCl	5	10	15	20	25	26	27	28	29
°C	101.10	102.38	103.83	105.46	107.27	107.65	108.04	108.43	108.83.

Die bei 107°9 gesättigte Lsg. mit 29.5 % NaCl (oder 41.84 NaCl auf 100 W.) siedet bei 108°99 KARSTEN. Die gesättigte Lsg. siedet bei 109° KREMERS, die mit 42.9 NaCl für 100 W. siedet bei 106°8 GRIFFITH, mit 41.2 NaCl für 100 W. bei 108°2 LEGRAND, mit 40.38 NaCl für 100 W. bei 109°73 GAY-LUSSAC.

In starker Kälte gefriert aus der Lösung NaCl-freies Eis. NAVIER (*Crell. chem. J.* **1**, 213). Nach PARROT und G. KARSTEN kristallisiert mit dem Eise etwas NaCl, um so mehr, je konzentrierter die Kochsalzlösung ist. Der Gefrierpunkt (vgl. auch S. 361) von Kochsalzlösungen liegt bei einem Prozentgehalte von

	2	4	6	8	10	12	16	20	22	24	26 NaCl,
bei	—1.52	3.03	4.52	5.99	7.44	8.88	11.69	14.44	15.78	17.11	18.42°.

Konzentriertere Salzlösungen scheiden beim Erkalten Salz aus, bevor sie gefrieren. Allgemein berechnet sich die Temp. des Gefrierpunktes (Ft) nach der Formel

$$Ft = 0 - 0.7663855p + 0.00222442p^2$$

G. KARSTEN. Schon nach BLAGDEN (1788) und DESPRETZ (*Compt. rend.* **5**, 19) erniedrigt sich der Gefrierpunkt einer Kochsalzlösung proportional der gelösten Menge Salz. Er sinkt für je 1 g NaCl um 0.60°, so lange die Lösung nicht mehr als 10 g NaCl auf 100 W. enthält, (um 0.649° im Mittel bis zu 8.7 g NaCl, ROSSETTI), bei konzentrierter, z. B. 15 g enthaltender Lsg. dagegen proportional der Menge $NaCl,2H_2O$ und für je 1 g dieses wasserhaltigen Salzes um 0.342°. RÜDORFF (*Pogg.* **114**, 63; *J. B.* **1861**, 56). Er sinkt weder proportional dem in der Lsg. vorhandenen wasserfreien, noch dem etwa darin anzunehmenden Dihydrat des NaCl, sondern bei einem Gehalt der Lsg. von

	5	10	15	17.5	20	21.87	29.16	31.24 g NaCl
auf 100 g Wasser um	0.580	0.610	0.647	0.654	0.680	0.688	0.734	0.755°,
für je 1 g NaCl, oder um	0.348	0.354	0.363	0.361	0.369	0.369	0.373	0.378°,

für je 1 g $NaCl,2H_2O$, so daß in der Lsg. ein Gemenge von wasserfreiem oder wasserhaltigem Salz oder ein Gemenge zweier Hydrate anzunehmen ist. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 509). — Der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung liegt bei —21°. RÜDORFF (*Pogg.* **114**, 79); bei —23° MENDELEJEFF. Diese Temperatur wird auch durch Vermischen

von 100 T. Schnee von —1° mit 32 T. NaCl erhalten. und ist die niedrigste, welche überhaupt in dieser Weise entstehen kann. Rüdorff.

Das spez. Gew. einer 15%igen Lsg. beträgt bei 15° 1.109 Francoeur, 1.116 Soubeiran, 1.1107 Coulier, 1.111 Baudin (*Compt. rend.* 68, 932; *J. B.* 1869, 44; das. auch die übrigen Angaben); das einer bei 15° gesättigten Lsg. 1.20715 Michel u. Krafft, einer bei 17% gesättigten 1.2046 Karsten. — Aus dem spez Gew. des Meerwassers bei 15° berechnet sich der NaCl-Gehalt desselben durch Multiplikation der 4 ersten Dezimalen des spez. Gew. mit 0.013; z. B. spez. Gew. bei 15° = 1.0166; Gehalt an NaCl = 166 × 0.013 = 2.158%. J. L. Ekman (*Ber.* 4, 749).

Spez. Gew. von Chlornatriumlösungen bei 15°.
Nach Gerlach (*Z. anal. Chem.* 8, 279).

Proz. NaCl	Spez. Gew.	Proz. NaCl	Spez. Gew.	Proz. NaCl	Spez. Gew.	Proz. NaCl	Spez. Gew.
1	1.00725	8	1.05851	15	1.11146	22	1.16755
2	1.01450	9	1.06593	16	1.11938	23	1.17580
3	1.02174	10	1.07335	17	1.12730	24	1.18404
4	1.02899	11	1.08097	18	1.13523	25	1.19228
5	1.03624	12	1.08859	19	1.14315	26	1.20098
6	1.04366	13	1.09622	20	1.15107		
7	1.05108	14	1.10384	21	1.15931		

G. Karsten's Bestimmungen gaben etwas niedrigere Zahlen, z. B. für Kochsalzlösungen von

5	10	15	20	25 Proz.
1.035547	1.072550	1.110482	1.149653	1.190371

spez. Gew bei 15°.

Spez. Gew. der Lösung bei 18°: Barnes u. Scott (*J. physik. Chem.* 2, (1898) 536).

% NaCl	25.37	17.35	9.34	2.991	1.746.
Spez. Gew.	1.1928	1.1277	1.0665	1.0202	1.0111.

Das Volumen der wssr. Lsg. beträgt, wenn m die Anzahl von Gramm NaCl in 100 g W. bedeutet, bei verschiedenen Temperaturen:

m	
2.78	$v = 1.0524 + 0.000840\,(t-110) + 0.0000020\,(t-110)^2$.
5.62	$v = 1.0544 + 0.000795\,(t-110) + 0.0000035\,(t-110)^2$.
12.21	$v = 1.0555 + 0.000802\,(t-110)$.

Zepernick u. Tammann (*Z. physik. Chem.* 16, (1895) 669). Die Aenderung des spez. Gew. der gesätt. Lsg. (D) mit der Temp. (t) läßt sich ausdrücken durch die Gleichung: $D' = D - 0.000434\,(t'-t) + 0.00000017\,(t'-t)^2$; diejenige des Volumens: $V_{t'} = V_t\,(1 + 0.0004444\,[t'-t] + 0.000000978\,[t'-t]^2)$. Andreä (*J. prakt. Chem.* 138, 305). Vgl. ferner Nicol (*Phil. Mag.* [5] 23, 385). (Ausdehnung zwischen 20—80°.) Ueber die Dichtigkeit in sehr verdünnter wssr. Lsg.: Kohlrausch u. Hallwachs (*Nachr. Akad. Wiss.* (Göttingen) 1893, 350). S. diese Bestimmungen, das spez. Gew. von Kochsalzlösungen für Tempp. vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt umfassend, sowie die Untersuchungen über den Gefrierpunkt und Siedepunkt der Lsgg., über ihr Dichtigkeitsmaximum, ihr Wärmeleitungsvermögen, ihre Verdunstungsfähigkeit und spez. Wärme, auch über die Löslichkeit des NaCl in W von G. Karsten in Karsten u. Dechen's *Arch. für Mineralogie u. Hüttenkunde* 20, 3; daselbst auch die Literatur bis 1846. Andere Bestimmungen des spez. Gew. von Kochsalzlösungen: G. Dahlmann (*J. B.* 1854, 323); Kremers (*Pogg.* 95, 110; *J. B.* 1855, 294); H. Schiff (*Ann.* 108, 326; *J. B.* 1858, 37); W. Schmidt (*Pogg.* 107, 244 und 539; *J. B.* 1859, 128): über spez. Gew., größte Dichte und Gefrierpunkt: C. v. Neumann (*Dissertat.*, München 1861; *J. B.* 1861, 59); Rossetti (*Ann. Chim. Phys.* [4] 17, 370; *J. B.* 1869, 81); über Dichte und Ausdehnung der Lösungen: Kremers (*Pogg.* 100, 394; *J. B.* 1857, 68); Gerlach (*J. B.* 1859, 42); Marignac (*N. Arch. ph. nat.* 39, 273: *J. B.* 1870, 108); Le Blanc u. Rohland (*Z. physik. Chem.* 19, (1896) 261); Hahn (*J. Americ. Chem. Soc.* 20, (1898) 621). —

Mäßig verd. H_2SO_4 oder konz. HNO_3 fällen es aus der gesättigten wssr. Lsg. Karsten (*Philos. der Chem.*, Berlin 1843, 169). Einleiten von

gasf. HCl fällt es bis auf einige Tausendstel und vor dem KCl (vgl. S. 355). Margueritte (*Compt. rend.* **43**, 50; *J. B.* **1856**, 113). Reinsch (*N. Jahrb.* **18**, 306; *Techn. J. B.* **1862**, 223). Anders bei Gegenwart von $MgCl_2$. (s. dieses). Verhalten gegen NaOH s. S. 363. Setzt man zu der gesättigten Lsg. HCl, so scheidet jedes Aequivalent HCl ein Aequivalent NaCl aus. Engel (*Compt. rend.* **102**, 619). Nach Jeannel (*Compt. rend.* **103**, 381) gestaltet sich die Gesetzmäßigkeit folgendermaßen: Fällt man eine gesättigte Lsg. von NaCl mit HCl, so ist die Summe der in der Lösung befindlichen Wasseräquivalente + der HCl-Aequivalente + der NaCl-Aequivalente eine Konstante. Dagegen hält Engel (*Compt. rend.* **104**, 433) seinen Satz aufrecht. Vgl. ferner: Ditte (*Compt.* **124**, (1897) **29**; *Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, (1897) 556); Enklaar (*Rec. trav. Pays-Bas* **20**, (1901) 183). — Durch mehrtägige Digestion mit Knochenkohle werden einer 0.9%igen Lsg. 15.5% ihres Salzgehaltes entzogen. Reichardt u. Cunze (*J. B.* **1870**, 1200).

Tabellen über Kompressibilität der Lsg., Röntgen u. Schneider (*Wiedem. Ann.* [2] **29**, 165); Schumann (*Wiedem. Ann.* [2] **31**, 14).

Beim Auflösen von NaCl in 15 T. W. wird Wärme absorbiert, wenn die Temp. 15°, weniger, wenn sie 86° beträgt; bei etwa 100° würde sich NaCl ohne Wärmeabsorption oder -entwicklung in W. lösen. Berthelot (*Compt. rend.* **78**, 1722; *C.-B.* **1874**, 472). Beim Vermischen von 36 T. NaCl mit 100 T. W. sinkt die Temp. von 12°6 auf 10°1, also um 2°5, Rüdorff (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 57), von 20 T. NaCl mit 80 T. W. von 18 auf 16, also um 2°, F. Bischof (*Techn. J. B.* **1864**, 210), von NaCl mit gleichviel W. um 3 bis 8°. Hanamann (*Pharm. Viertelj.* **13**, 7). 33 T NaCl mit 100 T. Schnee von —1° geben —21°3. Rüdorff (*Pogg.* **122**, 337; *J. B.* **1864**, 94). — Lösungswärme —1.18 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* III, 184); 1.08 für 21° Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 75). Die Beeinflussung der Lösungswärme durch die Temp. wird ausgedrückt durch die Gleichung: $-1.260 + 0.000295\,(t-15)$ Kal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 302). — Ueber die Lösungswärme des NaCl: Winkelmann (*Pogg.* **149**, 1); Staub (*Diss. Zürich*, **1890**); v. Stackelberg (*Z. physik. Chem.* **20**, 159). Ueber Lösungs- und Verdünnungswärme: v. Stackelberg (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 545). Thomsen, III, 108. — Gefrierpunktserniedrigung in 1%iger Lsg. 0.600, Dampfdruckverminderung 0.604.7.6. Raoult (*Compt. rend.* **87**, 167). Gefrierpunktserniedr. in 1%iger Lsg. 0.645. Rossetti. Die Gefrierp.-Ern. wächst relativ stärker als der Gehalt der Lsg. an NaCl, woraus auf ein Vorhandensein verschiedener Hydrate in Lsg. geschlossen werden kann. de Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 509) (vgl. S. 359). Die Erniedrigung des Gefrierpunkts des W. bei Gegenwart kleiner Mengen NaCl hat Pickering (*Ber.* **25**, 1314; **26**, 1221), durch Kurven veranschaulicht, welche gewisse Knickpunkte zeigen; diese Knickpunkte sind nach Jones (*Ber.* **26**, 547, 1633; *Z. physik. Chem.* **11**, 110), nur durch fehlerhafte Konstruktion der Kurven verursacht. — Dissoziationswärme bei 35° —0.454 Kal. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **9**, 339).

Optische Refraktion in verd. Lsg.: $\mu = 0.394$. $\mu M = 23.0$ Doumer (*Compt. rend.* **110**, (1890) 40), Gladstone u. Hibbert (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). Lichtbrechung verdünnter Lösungen: Hallwachs (*Wiedem. Ann.* [2] **53**, 1). Für verschiedene Lichtstrahlen: van der Willigen, (*Landolt-Börnstein*, S. 212). Bei wachsender Konz. bilden die Brechungsindices eine Gerade, welche bei den Konz. $NaCl,15H_2O$ und $NaCl,30H_2O$ Knickpunkte aufweist. Bary (*Compt. rend.* **114**, (1892) 827). Hierzu ferner: Schütt (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 349); le Blanc u. Rohland (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 261); Biron (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 355). Ueber magnetische Rotation: Jahn (*Wiedem. Ann.* **43**, (1891) 280); Perkin (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 20).

Ueber Kapillarität: Valson (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103); Linebarger (*J. Americ. Chem. Soc.* **24**, (1899) 411). — Innere Reibung einer Normallösung 1.093. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **1**, 285).

Diffusionskoeffizient der Lösung (k)	Konzentration der Lösung.
1.109	2 fach-normal.
1.078	1 fach-normal.
1.065	1/2 fach-normal.
1.069	1/5 fach-normal.

Marini (*Rend. Accad. dei Lincei* [5] 4, II. 135); vgl. auch Schumeister (*C.-B.* **1879**, 369). Leitfähigkeit bei 20° 0.838 bez. auf KCl = 1. Berthelot (*Compt. rend.* **109**, 801).

Leitvermögen: bei 18° (Kohlrausch u. Maltby (*Ber. Berl. Akad.* **1899**, 665).

Normalität:	0	0.0005	0.002	0.01	0.1
Molek. Leitf.:	(110.3)	107.18	105.55	101.95	92.02

bei 140° (Noyes u. Cooligde (*J. Amer. Chem. Soc.* **26**, 134).

Normalität:	0	0.000463	0.00185	0.00926	0.0952
Molek. Leitf.:	(512)	494.1	482.7	463.1	405.2

bei 218° (Noyes u. Coolidge).

Normalität:	0	0.000421	0.00169	0.00844	0.0868
Molek. Leitf.:	(782)	749.9	728.9	690.9	585.8

bei 281° (Noyes u. Cooligde).

Normalität:	0	0.000374	0.00149	0.00749	0.0774
Molek. Leitf.:	(984)	933.8	902.3	837.3	677.1

bei 306° (Noyes u. Cooligde).

Normalität:	0	0.000348	0.00139	0.00696	0.0707
Molek. Leitf.:	(1078)	1011.5	974.0	901.1	692.0

Dissoziationsgrad $\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)$ Noyes u. Cooligde).

Normalität:	18°	140°	218°	281°	306°
0.0005	97.3	96.6	95.8	94.3	93.2
0.002	95.7	94.5	93.0	91.0	89.1
0.01	92.5	90.3	87.9	84.5	81.4
0.1	83.4	79.0	74.0	66.8	59.8

Hierzu ferner: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1, 145; **11**, (1880) 653; **26**, (1885) 161); Cohen (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 1); Braun (*Pogg.* **154**, (1875) 161); Krannhals (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 250); Zanninowich u. Tessarin (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 251); Sheldon (*Wiedem. Ann.* **34**, (1888) 122); Klein (*Wiedem. Ann.* **27**, (1886) 151); Vincentini (*Att. Acad. Torino* **20**, (1884—1885) 869); Bender (*Wiedem. Ann.* **22**, (1884) 179); Holland (*Wiedem. Ann.* **50**, (1893) 261); Trötsch (*Wiedem. Ann.* **41**, (1890) 259); Berggren (*Wiedem. Ann.* **1**, (1877) 499); Walden (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 491); Franklin u. Kraus (*Americ. Chem. J.* **24**, (1900) 83); Lenz (*Mém. Acad. St. Pétersb.* [5] **26**, Nr. 3).

Ueber Leitfähigkeit in W., A., Ae., Glycerin: Cattaneo (*Atti dei Lincei* **1893**, 2, Heft 7). — Ueberführungszahl für Na in 1% NaCl-Lsg. bei 20°: 0.608, bei 95°: 0.551. Bein (*Wiedem. Ann.* **46**, (1892) 29).

Wärmeleitfähigkeit einer Lsg. von 33% 1.737. Winkelmann (*Pogg.* **149**, (1873) 1, 492; **153**, (1874) 481). Spezifische Wärme einer Lsg., welche enthält:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
Spez. Wärme:	0.8760	0.9280	0.9596	bei 16—20°
Mol.-Wärme:	891	1779	3566	
Spez. Wärme:	0.8779	0.9304	0.9623	bei 22—25°
Mol.-Wärme:	893	1783	3577	

Marignac (*Arch. phys. nat.* [N. P.] 55, (1876) 113). Von Lsgg. der Zusammensetzung

1NaCl	+10 Mol. H_2O	+50 Mol. H_2O	+200 Mol. H_2O	bei 18°.
	0.791	0.931	0.978	

Thomsen (*Pogg.* **142**, (1871) 337). Vgl. ferner: Strombeck (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 139); Tammann (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 625); Person (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 437); Schüller (*Pogg.* **136**, (1869) 70).

Verhalten von NaCl-Lsgg. gegen Lsgg. anderer Salze usw.: Aus der wssr. Lsg. scheiden die Karbonate von NH_4, K, Ca und Mg, namentlich falls (im letzten Falle unter Druck) noch CO_2 eingeleitet wird, $NaHCO_3$ ab.

Auch NH_4NO_3, KARSTEN, zersetzt wäßrige Kochsalzlösung. Ueberschüssiges PbO bildet mit Kochsalzlösung NaOH und basisches Bleichlorid, SCHEELE. Zusatz von $Ca(OH)_2$ befördert diese Zersetzung. BACHET (*Techn. J. B.* **1870**, 176). S. auch Darst. von Na_2CO_3 und Na_2SO_4; andere Zers. Bd. I, 1, Chlormetalle.

α) *NaCl mit NaOH.* — Konz. kalte Lsg. von NaOH entzieht der gesättigten Kochsalzlösung W. und fällt sie, bis auf 1 Mol. NaOH 4 Mol. W. vorhanden sind. BERTHELOT (*Compt. rend.* **76**, 1111). — Eine Lauge, welche auf 53.8 T. NaOH 45.7 T. Kochsalz enthält, scheidet beim Einkochen ein Salzgemenge ab, welches zu Anfang 65 Proz. NaCl enthält. Erst nach längerem Sieden und Aussoggen sinkt der Gehalt des ausgeschiedenen Salzes an NaCl auf 58, dann rasch auf 14,7 Proz. J. KOLB.

β) *NaCl mit NH_4Cl.* — Beim Vermischen gleich konz. Lösungen beider Salze wird Wärme absorbiert. WINKELMANN (*Pogg.* **149**, 492). — NH_4Cl wird in gesättigter NaCl-Lsg. durchsichtig und überzieht sich sogleich mit Kochsalzwürfeln; auch Kochsalz vermag sich in der gesättigten Lsg. von NH_4Cl nicht ohne Ausscheidung von NH_4Cl zu lösen; beide Lösungen, sowie die aus einem im Ueberschuß vorhandenen Gemenge beider Salze bereitete, zeigen bei 18.75° das spez Gew. 1.179. KARSTEN (*Philos. der Chemie*, Berlin **1843**, 86). Eine bei Ueberschuß beider Salze dargestellte Lösung enthält [nach dem Erkalten auf 13 bis 16°, v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **103**, 119)], auf 100 T. Wasser:

	MULDER.			v. HAUER.	KARSTEN.		RÜDORFF.		MULDER.	
	10 bis 20°	10°	10°	13 bis 16°	18.75°		18.7°		Siedhitze.	
NaCl	35.8	30.00	—	24.6 „ 26 1	26.38	—	23.9	40.4	22.3	—
NH_4Cl	—	19.50	33.3	18 8 „ 20.3	22.06	37.02	22.9	—	78.5	87.3
		49.50		43.4 „ 46.4	48.44		46.8		100.8	

MULDER (*Scheikund. Verhandel.* Rotterdam **1864**, 168). RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 464; *Ber.* **6**, 482).

Aus der Mischung der wssr. Lsg. von NaCl mit NH_4Cl kristallisieren Mischkristalle teils in Form von Dendriten, teils in Form von Würfeln. CHEVREUIL (*Compt. rend.* **85**, (1877), 495).

γ) *NaCl mit KCl.* — Beim Vermischen von gleich konz. Lösungen beider Salze tritt Temperaturerhöhung ein. A. WINKELMANN. Gesättigte wäßrige Kochsalzlsg. nimmt KCl nur unter Abscheidung von NaCl, gesättigte KCl-Lsg. NaCl nur unter Abscheidung von KCl auf, diese Lsgg., sowie die durch W. aus einem Ueberschuß beider Salze gebildete, enthalten dieselben Mengen beider Salze und zeigen sämtlich das gleiche spez. Gew. KARSTEN (*Philos. der Chem.* **1843**, 87). Heißes W., in Berührung mit einem Ueberschuß beider Salze erkaltend, bildet eine Lsg., welche in 100 T. 7 bis 10 NaCl, 20 bis 23 KCl enthält. v. HAUER (*J. prakt. Chem.* **103**, 119). 100 T. W. lösen bei

		RÜDORFF.	MULDER.	PAGE u. KNIGHTLEY.
	19°	18°8	19°	15°6
NaCl	35.8	29.9	—	30.65
KCl	—	15.7	34.4	13.92
		45.6		44.57

Diese durch Erhitzen mit einem Ueberschuß gleicher Teile beider Salze und Erkalten bereitete Lsg. verändert ihre Zusammensetzung weder beim Eintragen von NaCl, noch von KCl. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 464).

δ) *NaCl mit $KClO_3$.* — Mit $KClO_3$ gesättigtes W. nimmt NaCl auf und erlangt dadurch die Fähigkeit noch mehr $KClO_3$ zu lösen, MARGUERITTE (*Compt. rend.* **38**, 304; *J. B.* **1854**, 281); und zwar erfordern 1 Mol. = 129 Gewichtsteile $KClO_3$, welche an und für sich 2493 Vol. W. zur Lsg. gebrauchen würden, nach Zusatz von

1	2	4 Mol. NaCl
2208	2060	1910 Vol. Wasser.

Somit vermehrt jeder folgende Zusatz von NaCl die Löslichkeit des $KClO_3$ weniger als der vorhergehende. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **15**, 302; *J. B.* **1862**, 14).

ε) *NaCl mit NH_4NO_3* und *$NaNO_3$ mit NH_4Cl.* — a) Auch hier wirkt ein Zusatz von NH_4NO_3 wie im vorigen Falle. MARGUERITTE. Beim Vermischen gleich konz. Lösungen wird Wärme absorbiert WINKELMANN. — Eine gesättigte Lsg. von NH_4NO_3 sättigt sich beim Eintragen von NaCl mit diesem Salze ohne alle Ausscheidung und läßt beim Verdunsten zuerst NaCl auskristallisieren. Aber NH_4NO_3, welches man bei derselben Temp. in gesättigte Kochsalzlösung einträgt, löst sich nur anfangs ohne Abscheidung, dann unter Fällung von NH_4Cl, auch läßt die freiwillig verdunstende Lsg. $NH_4ClNaNO_3$ und endlich NaCl auskristallisieren. KARSTEN (*Philos. der Chemie* **1843**, 100). — Eine durch Erwärmen von 80 g NH_4NO_3 und 25 g NaCl mit 50 ccm W. und Abkühlen dargestellte Lsg. wird durch Eintragen von NaCl sowohl wie von NH_4NO_3 weiter verändert, ersteres Salz erhöht, letzteres erniedrigt die Temp. der Lsg. RÜDORFF (*Pogg.* **148**, 568). — b) Beim Vermischen gleich konz. Lösungen von $NaNO_3$ und

NH_4Cl wird Wärme frei. WINKELMANN. Hat man in 50 g W. 3, 6 oder 8 g einer Mischung gleicher Moleküle $NaNO_3$ und NH_4Cl gelöst, so liegt der Gefrierpunkt dieser Lösungen bei —2°9, —5°75 und —7°4. Denselben Gefrierpunkt zeigen auch Lösungen, die in gleicher Weise aus einem Gemisch von gleichen Molekülen NH_4NO_3 und NaCl bereitet sind. RÜDORFF. — $NaNO_3$ löst sich rasch und reichlich in der gesättigten Lsg. von NH_4Cl und sondert erst zuletzt NaCl ab, welches auch beim Verdunsten neben $NaNO_3$, NH_4NO_3 und NH_4Cl erscheint. — NH_4Cl löst sich in gesättigtem $NaNO_3$ zuerst klar, aber langsam und scheidet dann NaCl ab. KARSTEN (*Philos. der Chem.*, Berlin 1843, 105). Die durch Erwärmen von 50 g $NaNO_3$ und 25 g NH_4Cl mit 50 ccm W. und Abkühlen auf 8°4 dargestellte Lösung wird weder durch $NaNO_3$ noch durch NH_4Cl weiter verändert. RÜDORFF (*Pogg.* 148, 568).

ζ) *$NaNO_3$ mit NaCl.* — Gleich konz. Lösungen beider Salze erwärmen sich beim Vermischen. WINKELMANN. Wird W. bei 18°75 gesättigt 1. mit NaCl allein, MULDER; 2. zuerst mit NaCl, dann mit $NaNO_3$; 3. zuerst mit $NaNO_3$, hierauf mit NaCl; 4. zugleich mit beiden Salzen, KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin 1843, 87); 5. allein mit $NaNO_3$, MULDER, so enthalten die Lsg. auf 100 T. Wasser:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
NaCl	36.0	25.22	24.96	24.98	—	24.6
$NaNO_3$	—	52.89	52.84	52.82	86.6	56.8.

Also enthalten die Lösungen (2) bis (4) auf 2 Mol. NaCl 3 Mol. $NaNO_3$. (Gef. 32.1 NaCl, 67.9 $NaNO_3$; Rechn. 31.5 und 68.5). MULDER (*Scheik. Verhandel.* 1864, 167). Erwärmt man einen Ueberschuß beider Salze mit W. und läßt auf 20° abkühlen, so enthält die Lsg. auf 100 W. die unter 6 angegebenen Bestandteile und wird weder durch Eintragen von NaCl noch von $NaNO_3$ weiter verändert. RÜDORFF (*Pogg.* 148, 466).

η) *NaCl mit KNO_3* und *$NaNO_3$ mit KCl.* — Ein Gemisch der ersten beiden Salze in 2 T. W. gelöst, erniedrigt die Temp. um 10°, ein solches der zweiten um 12°. HANAMANN (*Pharm. Viertelj.* 13, 10). Beim Vermischen gleich konz. Lsgg. der ersten beiden Salze tritt Wärmeabsorption, bei den Lsgg. des zweiten Salzpaares Freiwerden von Wärme ein. WINKELMANN (*Pogg.* 149, 492). — a) Eine gesättigte Salpeterlösung erlangt durch Aufnahme von NaCl, eine gesättigte Kochsalzlösung durch Aufnahme von KNO_3 die Fähigkeit, noch mehr von dem zuerst vorhandenen Salze aufzulösen. LEMERY (1716). Versetzt man 100 g bei 18° gesättigter Lsg. von KNO_3, welche bei 1.151 spez. Gew. 78.37 g W. 21.63 Salpeter enthalten, mit

5 10 15 20 25 26.85 g NaCl,

so vermögen sie noch

0.744 1.267 1.658 1.827 2.583 3.22 KNO_3

aufzunehmen, die Lösung zeigt

1.1871 1.2212 1.2523 1.2832 1.3096 1.329 spez. Gew.;

die letzte dieser Lösungen ist gesättigt. LONGCHAMP (*Dingl.* 117, 452). 100 T. W. enthalten gelöst:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	LONGCHAMP.	RÜDORFF.		PAGE u. KNIGHTLEY.	KARSTEN.			MULDER.
Temp.	4°	14°	18°	15°6	18°75	18°1	18°75	Siedhitze.
NaCl	35.96	38.5	38.9	39.57	36.53	38.25	39.19	37.9
KNO_3	26.01	28.7	36.1	32.32	33.12	29.45	38.53	306.7
	61.97	67.2	75.0	71.89	69.65	67.70	77.72	344.6

Bei (5) wurde eine gesättigte NaCl-Lösung mit KNO_3, bei (6) eine gesättigte Salpeterlösung mit NaCl gesättigt, die übrigen Lsg. sind mit einem Ueberschuß beider Salze dargestellt, und zwar RÜDORFF's Lösungen durch Erwärmen und Abkühlen auf die angegebenen Temp. Letztere beiden Lösungen werden weder durch Eintragen von NaCl, noch von KNO_3 verändert. RÜDORFF. Lösung (4) zeigt 1.331 spez. Gew. PAGE u. KNIGHTLEY (*J. Chem. Soc.* [2] 10, 566). KARSTEN (*Philos. der Chemie*, (Berlin 1843, 95). MULDER (*Scheikund. Verhandel.* 1864, 207). — b) KCl löst sich in gesättigtem $NaNO_3$ nur anfangs ohne Abscheidung von KNO_3, dann mit solcher auf. KARSTEN (*Philos. der Chem.* 1843, 101). S. auch Darst. von KNO_3 (S 30). — Die durch Erwärmen von 50 g $NaNO_3$ und 25 g KCl mit 50 ccm W. und Abkühlen auf 14° bereitete Lsg., welche verschieden von der aus NaCl und KNO_3 dargestellten ist, wird durch Eintragen von $NaNO_3$ salzreicher, aber ärmer an Chlor, durch Eintragen von KCl salzärmer, aber enthält hierauf um etwa $^1/_3$ mehr Chlor. RÜDORFF (*Pogg.* 148, 567).

Aus einem im Ueberschuß vorhandenen Gemisch 1. von KNO_3, KCl und NaCl; 2. von $NaNO_3$, KNO_3 und NaCl nehmen 100 T. W. nach PAGE u. KNIGHTLEY (*Chem. Soc. J.* [2] 10, 556) auf:

1. KNO_3 31.44; KCl 1.39; NaCl 38.58; spez. Gew. 1.330.
2. KNO_3 28.92; $NaNO_3$ 53.68; NaCl 26.44; spez. Gew. 1.439.

ϑ) *NaCl mit Na_2SO_4.* — Beide Salze schmelzen in jedem Verhältnis bei dunkler Rotglut zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zum durchscheinenden Email erstarrt. Karsten (*Salinenkunde*, Berlin **1847**, 2, 53). Ein Gemenge gleicher Moleküle beider Salze schmilzt bei einer weit niedrigeren Temp., als jedes der Salze für sich, und leichter als ein Gemenge von 1 Mol. Na_2SO_4 mit 2 oder 4 Mol. NaCl. Levol (*J. prakt. Chem.* **36**, 29). — Wäßrige Lösungen, welche bereitet sind 1. durch Sättigen einer gesättigten wäßrigen Kochsalzlösung mit Glaubersalzkristallen (wobei keine Ausscheidung des gelösten Salzes erfolgt); 2. durch Sättigen einer Lsg. von Glaubersalz mit NaCl, wobei sich Kristalle von Glaubersalz absondern; 3. durch Sättigen von W. mit einem Gemenge beider Salze, zeigen dasselbe spez. Gew. — Beim Eintragen von an der Luft zerfallenem Glaubersalz in gesättigte Kochsalzlösung entsteht ein Nd. von NaCl, dem sich dann ein wasserärmeres Natriumsulfat beimengt. Karsten (*Philos. der Chem.*, Berlin **1843**, 92). — Löst man 60.3 T. NaCl mit 39.2 T. Na_2SO_4 in W. und kocht ein, so fällt anfangs fast reines Natriumsulfat nieder, dem sich dann eine rasch steigende Menge NaCl beimengt. J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 125). — Die Löslichkeitskurve von NaCl in Na_2SO_4 zeigt zwischen 14.8 und 34.28° keine Unstetigkeit. Marie u. Marquis (*Compt. rend.* **134**, 684).

ι) *Na_2SO_4 mit KCl und K_2SO_4 mit NaCl.* — Die durch Erwärmen von 30 g wasserfreiem Na_2SO_4 und 30 g KCl mit 50 ccm W. bereitete Lsg. ist nach dem Abkühlen auf 14° verschieden von der aus NaCl und K_2SO_4 dargestellten Lsg. Erstere wird durch Erwärmen mit Na_2SO_4 sowohl wie mit KCl und Wiederabkühlen weiter verändert, auch bewirkt gepulvertes kristallisiertes Glaubersalz eine Erniedrigung, KCl eine Erhöhung der Temp. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 566). — a) Glaubersalz löst sich in gesättigtem KCl schnell und reichlich auf, aber unter Ausscheidung von Kaliumsulfat. — Eine gesättigte Lsg. von Na_2SO_4 löst KCl nur unter gleichzeitiger Bildung von K_2SO_4. Karsten. — b) Ein Gemenge von 1 Mol. K_2SO_4 mit 2 Mol. NaCl schmilzt noch leichter als ein solches Gemenge von Na_2SO_4 mit NaCl und zieht sich beim Erkalten stark zusammen. Levol (*J. prakt. Chem.* **36**, 30). Auch bei anderen Verhältnissen schmelzen beide Salze schon in dunkler Rotglut zu einem gleichartigen durchscheinenden Glase, welches sich beim Erkalten stark zusammenzieht. Aus der wssr. Lsg. der Schmelze kristallisiert Kaliumnatriumsulfat. H. Rose. Karsten (*Salinenkunde*, Berlin **1847**, 2, 52). Sowohl K_2SO_4 wie NaCl löst sich ohne Abscheidung eines Salzes in der gesättigten Lsg. des anderen. Karsten (*Philos. der Chem.* Berlin **1843**, 98). Erwärmt man einen Ueberschuß beider Salze mit W. und kühlt auf 14° ab, so enthält die Lsg. auf 100 T. Wasser:

	1.	2.	3.	4.
K_2SO_4	10.2	7.03	—	7.19
NaCl	—	37.60	35.8	36.71.

Die Lösung 2. verändert sich nicht beim Erwärmen mit den einzelnen Salzen und Wiedererkaltenlassen; sie enthält eine dem vorhandenen Chlor entsprechende Menge Natrium und eine der Schwefelsäure entsprechende Kaliummenge. Rüdorff (*Pogg.* **148**, 566). 1. und 3. Löslichkeit der angegebenen Salze nach Mulder (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 35 u. 49). 4. Zusammens. der mit einem Ueberschuß beider Salze bei 15°6 bereiteten Lsg., welche 1.2415 spez. Gew. zeigt, nach Page u. Knightley (*J. Chem. Soc.* [2] **10**, 566).

100 T. W. bei 15°6 in Berührung mit einem Ueberschuß von K_2SO_4, KCl und NaCl nehmen 4.69 K_2SO_4, 10.11 KCl, 32.15 NaCl zu einer Lsg. von 1.2504 spez. Gew. auf. Page u. Knightley. Aus einem Lösungsgemisch von NaCl und Kaliumsulfat kristallisieren über 3.7° diese Salze wieder aus, unter 3.7° bildet sich KCl und Na_2SO_4. Van't Hoff u. Reicher (*Z. physik. Chem.* **3**, 482). —

ϰ) *NaCl mit NaJ und NaBr.* — Aus einer gesättigten Kochsalzlösung scheidet Erwärmen mit überschüssigem NaBr oder NaJ und Abkühlen auf die Anfangstemp. fast alles NaCl ab, indem sich das leichter lösliche Salz auflöst. Ebenso wird aus der Lsg. von NaBr durch Sättigen mit NaJ fast alles NaBr gefällt. — Stellt man mit Hilfe von h. W. aus einem überschüssig vorhandenen Gemisch 1. von NaCl und NaBr; 2. von NaCl und NaJ; 3. von NaBr und NaJ und 4. von NaCl, NaBr und NaJ Lsgg. dar, so beträgt nach dem Erkalten auf 18 bis 19° die in 100 T. Flüssigkeit gelöste Salzmenge nahezu ebensoviel, wie sie bei Anwendung des am leichtesten löslichen Salzes für sich betragen würde; auch enthalten die Lsgg. fast nur von diesem und wenig von dem schwerer löslichen Salz. v. Hauer (*Ber. Wien. Akad.* **53**, [2] 221; *J. prakt. Chem.* **98**, 137; *J. B.* **1866**, 58).

Verhalten gegen $NaClO_3$, Na_2CO_3, NaH_2PO_4 und $NaJO_3$ siehe bei diesen Verbindungen. —

Die Löslichkeit des NaCl in A. steigt proportional der Temp. Sie beträgt für A. von 0.9282 spez. Gew. bei 0° (50.5 Gewichtsproz.) in 100 Gewichtsteilen bei:

4	10	13	23	32	33	44	51	60°
10.9	11.1	11.43	11.9	12.3	12.5	13.1	13.8	14.1 T. NaCl.

Gerardin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 146; *J. B.* **1865**, 64). Bei 15° lösen 100 T. von

10	20	30	40	50	60	80 Gewichtsproz.
28.53	22.55	17.51	13.25	9.77	5.93	1.22 T. NaCl.

H. SCHIFF (*Ann.* **118**, 365; *J. B.* **1861**, 87). — 100 T. A. von 75 Gewichtsproz. lösen bei:

14°	15°2	38°	71°5
0.661	0.700	0.736	1.033 T. NaCl.

100 T. A. von 95.5 Gewichtsproz. lösen bei 15° 0.174, bei 77°2 0.171 T. NaCl. R. WAGNER (*Ann.* **64**, 293; *J. B.* **1847** u. **1848**, 394). 100 T. Methylalkohol von 40 Gewichtsproz. lösen 14.9 T. NaCl. H. SCHIFF. — In Propylalkohol spurenweise löslich. SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* **14**, 272). Fällung aus wssr. Lsg. durch A. oder Aceton: TAYLOR (*J. physik. Chem.* **1**, 718). Löslichk. in Essigäther: LINEBERGER (*Americ. Chem. J.* **16**, (1894) 214). In verschiedenen Alkoholen: ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 327).

C. *Chlornatrium-Ammoniak.* — NaCl verschluckt unter hohem Druck viel NH_3, wobei es aufschwillt, verliert es aber rasch an der Luft. WEYL (*Pogg.* **123**, 358), GORE (*Proc. Roy. Soc.* **20**, (1872) 140). Es löst sich wenig in flüss. NH_3. — FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 824).

$NaCl,5NH_3$. — NaCl löst sich in flüssigem Ammoniak von —10° klar auf (vgl. dagegen oben, FRANKLIN u. KRAUS), beim Abkühlen dieser Lsg. auf —30° kristallisieren feine, weiße Nadeln, welche durch Verdunstenlassen des NH_3 nicht über —24°, rein erhalten werden können.

Tension bei	—24°	—20.8°	—17.5°	—15.0°	—10.0°	—7.0°
mm	777	892	1074	1305	1777	2130.

JOANNIS (*Compt. rend.* **112**, (1891), 337). Bei drei Analysen war das Verhältnis NH_3 : NaCl = 5.018, 5.007, 4.968. JOANNIS.

D. *Chlornatrium-Natriumamid.* — $NaCl,NaNH_2$. — Man behandelt Natrium und NaCl mit einer zur Lsg. des letzteren unzureichenden Menge von flüssigem NH_3. Die braunrote oder blaue Lsg. wird hierbei farblos, während sich die der Reaktionsgleichung entsprechende Menge H entwickelt. Weiß, wird durch überschüssiges NH_3 zerlegt, indem $NaNH_2$ zurückbleibt; W. zerlegt in NH_3, NaOH und NaCl. JOANNIS (*Compt. rend.* **112**, (1891) 393).

		JOANNIS.
Na	47.17	46.03
Cl	36.42	38.89
NH_2	16.41	15.08
$NaNH_2,NaCl$	100.00	100.00

E. *Chlornatrium mit Schwefeltrioxyd.* $NaCl, 4SO_3$. — NaCl absorbiert den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure und verwandelt sich in eine breiartige, dann körnig kristallische M., welche annähernd obige Zusammensetzung hat. SCHULTZ-SELLACK (*Ber.* **4**, 112). S. auch Bd. I, 1, Chlormetalle.

F. *Natriumsulfatochlorid, Sulfohalit.* — $3Na_2SO_4,2NaCl$. — Findet sich als seltenes Mineral in den Salzlagern des Borax-See's (San Bernardino, Californien); Rhombendodekaeder von der Größe mehrerer Zentimeter, aufgewachsen auf Hanksit. Durchsichtig, schwachgrünlichgelb, sehr gut ausgebildet, Flächen glatt und glänzend. Spez. Gew. 2.489, Härte 3.5, sehr schwer löslich in W., an trockener Luft unveränderlich. Verunreinigt mit Natriumkarbonat. Enthielt Cl 13.12; SO_3 42.484; Na_2CO_3 1.77, d. h. NaCl 21.624, Na_2SO_4 75.411, während der Formel entsprechen würde NaCl 21.55, Na_2SO_4 78.45. HIDDEN u. MACKINTOSH (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, 463).

G. *Unterchlorigsaures Natrium.* NaOCl. — a) ***Mit ca. 6 Mol. H_2O.*** — Kristallisiert aus den konzentriertesten Lsgg., dargestellt nach MUSPRATT u. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 1096) (vgl. S. 367), in dünnen Nadeln, welche als Verunreinigung ca. 3 % NaCl, aber kein $NaClO_3$ enthielten. — PAYEN fällt Chlorkalklsg. durch Na_2CO_3. Dampft man die so erhaltene Flüssigkeit im Vakuum nicht ganz zur Trocknis ab, so erhält man NaCl in einer Mutterlauge nebst ausgewitterten Kristallen von Natriumhypochlorit. SOUBEIRAN. — Leitet man das aus 100 T. NaCl entwickelte Chlor zu 19 T. gepulv. trockenem Na_2CO_3, nur mit 1 T. W. befeuchtet, so erhält man die bleichende Verbindung im festen Zustande mit $NaHCO_3$ gemengt. PH. MAYER u. SCHINDLER (*Repert.* **31**, 1). S. auch Bd. I, 1, *Unterchlorige Säure.* — Enthält in festem Zustande ca. 55 % W., schmilzt darin schon bei 20° und zersetzt sich dann rapide. Beim Vermengen mit Kieselguhr findet spontane Umwandlung in Chlorat statt, durch einen Strom trockener Luft kann das Salz entwässert

werden und ist dann ebenso haltbar wie Chlorkalk. Dieses Produkt schmilzt bei 45° und enthält 40—60 % aktives Chlor. MUSPRATT (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 591).

b) *Wässrige Lösung.* — Bildet einen Bestandteil des sog. *Chlornatrons*, einer durch Einleiten von Chlor in die Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 dargestellten Flüssigkeit. Man leitet Chlor ein, bis die Flüssigkeit heftig zu brausen beginnt. LABARRAQUE (*J. Chim. méd.* 2, 165) bereitet die *Labarraque'sche Flüssigkeit*, indem er das Chlor aus 576 T. NaCl durch eine Lsg. von 2500 T. krist. Soda in 10000 T. W. leitet. Hierbei kommt auf 1 At. Na nur etwa ½ At. Cl. Wird in sehr konz. Lsg. gewonnen, wenn durch Eintragen von festem Alkalihydroxyd immer ein möglichst großer Ueberschuß von NaOH in Lsg. erhalten wird, wenn die Temp. nicht über 27° steigt und wenn Schaumbildung möglichst vermieden wird. Wird in dieser Weise operiert, so lassen sich Lsgg. von 84° Tw. darstellen, welche frei sind von NaCl, da dies bereits in einer Lsg. von 68° Tw. so gut wie unl. ist. Eine solche Lsg. gibt nur bei Gegenw. von Eisensalzen O ab. MUSPRATT u. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 1096); über die Zersetzung solcher Lsgg. MUSPRATT u. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, (1899) 210). — *Elektrolytische Darst.* Man elektrolisiert eine alkalisch gemachte Lsg. von NaCl ohne Diaphragma. Die Wirkung der Elektrolyse wird erhöht, wenn man zwischen zwei Kathoden eine größere Zahl von Anoden einordnet, um deren Oberfläche zu vergrößern; die Kathoden sind ferner mit Behältern aus Drahtgeflecht umgeben, welche mit Braunstein gefüllt sind um den entstehenden Wasserstoff zu oxydieren; zur Verwendung kommt eine NaCl-Lsg. vom spez. Gew. 1.089. ANDREOLI (*D. R.-P.* 51534). — Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Bleichflüssigkeit: KELLNER (*D. R.-P.* 76115). ENGELHARDT (*Z. Elektrochem.* 2, 68, 88, 107, 202, 289). WEISS (*D. R.-P.* 87077). HAAS u. OETTEL (*D. R.-P.* 101296), HAAS (*D. R.-P.* 105054). SCHUCKERT (*D. R.-P.* 141372). Ferner: *D. R.-P.* 80617, 30790, 32103, 35549, 39390, 42217, 42455, 49851, 70275. — Zur Erzielung guter Resultate sind vorteilhaft: 1. Anwendung großer Stromdichte, 2. gute Kühlung, 3. Anwesenheit geringer Mengen von Calcium- oder Magnesiumsalzen, welche, als Hydroxyde ausgeschieden, die Kathode gegen die Lsg. schützen, 4. Anwesenheit von 0.2 % Kaliumchromat, welche die Ausbeute fast theoretisch macht, in praxi aber wegen der gelben Farbe des Chromats nicht verwendet werden kann. FÖRSTER (*Chem. Ind.* 22, (1899) 501, 534). MÜLLER (*Z. Elektrochem.* 5, (1899) 469). — Bei der Elektrolyse bildet sich primär an der Anode Hypochlorit; Chloratbildung findet in dem Maße statt, in welchem die elektrolytische Gegenspannung die Polarisationsspannung überwiegt. LORENZ u. WEHRLIN (*Z. Elektrochem.* **6**, 389, 408, 419, 437, 445, 461). Vgl. ferner über Elektrolyse von Alkalichloriden $KClO_3$ (S. 101).

Wird bei der Fabrikation bikarbonathaltiges Na_2CO_3 verwandt, so unterliegt das gewonnene Hypochlorit einer sehr schnellen Zersetzung. SÜNDER (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **72**, 255). Die Lsg. des in oben beschriebener Weise dargestellten Präparates greift Eisen energisch unter Bildung von Fe_2O_3 an, Blei unter Bildung von PbO_2, Zink gibt langsam ZnO, eine Kupferzinklegierung rotes Cu_2O. Sie enthält dann Chlorsäure, aber kein Metall. PEARSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 731). — Die Lsg. gibt beim Kochen nur O ab, wenn ein Strom von gewaschenem CO_2 hindurchgeleitet wird. AUSTEN (*Americ. Chem. J.* **11**, 80). — Sie zersetzt sich auch im Dunkeln in Chlorat und Sauerstoff, schneller im Licht und zwar wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Brechbarkeit der Strahlen. BHADURI (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 399).

Gefrierpunktserniedr. für 1 g in 100 g W. = 0.454; molekulare: 33.9. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 509). — Neutralisationswärme NaOH(Lsg.) + HOCl(Lsg.) = 9.980 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 238). Reaktionswärme zwischen 2Cl und 2NaOH (Lsg.) = 24.65 Kal. THOMSEN (II, 125); 25.31 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, 337).

H. *Chlorigsaures Natrium.* — Dem Kaliumsalz (S. 99) glei
sich erst bei 250° in $NaClO_3$ und NaCl. MILLON.

I. *Chlorsaures Natrium.* $NaClO_3$. —
NaOH oder Na_2CO_3 mit Chlor, kocht
Kristallisieren. CHENEVIX. VAUQ
$KClO_3$, da die Löslichkeit beider Salze w
von A. erleichtert. CHENEVIX. SCHLÖSIN

die Trennung, selbst wenn, wie er vorzieht, das $NaClO_3$ durch Zersetzung von siedender Chlorkalklösung mit Na_2CO_3 gebildet ist. Muck (*D. R.-P.* 25785) verdampft die NaCl und $NaClO_3$ enthaltende Lsg. zur Trockne und behandelt den Rückstand mit heißer, gesättigter NaCl-Lsg., wobei nur Chlorat in Lsg. geht und beim Abkühlen wieder auskristallisiert. — 2. Man leitet Chlor bei einer 100° Fahrenheit nicht übersteigenden Temp. durch eine Reihe von mit Natriumkarbonat gefüllten Gefäßen. Best u. Brock (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 865); vgl. auch Hargreaves u. Bird (*C.-B.* (1896) I, 1147). — 3. Durch locker auf einem Rost in einem Turm aufgeschichtete Soda wird von unten ein Chlorstrom hindurchgeleitet; es tropft eine fast nur chlorathaltige Lsg. herab, welche wieder heraufgepumpt und wieder dem Chlorstrom entgegengeführt wird; schließlich bleibt auf dem Rost nur NaCl, während sich alles $NaClO_3$ in der Lsg. befindet. Hargreaves (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 224). — 4. Man leitet Cl in suspendierte Magnesia, dampft auf 35—50° Bé. ab, so daß beim Erkalten ein Teil des $MgCl_2$ ausfällt, und versetzt die Mutterlauge mit NaOH oder Na_2CO_3, wodurch die Magnesiumsalze gefällt werden und von neuem in den Prozeß eingeführt werden können, während die Lauge $NaClO_3$ (und etwas NaCl) enthält. Muspratt (*Dingl.* **254**, 17). — 5. Man dampft eine Lsg. von 1 T. $(NH_4)_2SO_4$ und 1 T. $KClO_3$ in 5 T. W. zu einem dünnen Brei ein und digeriert denselben einen Tag lang mit A. von 80 %, worin sich das gebildete NH_4ClO_3 auflöst. Die Lsg. wird eingedampft, nachdem der A. vertrieben ist mit dem gleichen Gewicht W. versetzt, 5 T. Na_2CO_3 hinzugefügt, auf dem Wasserbade zur Verflüchtigung des Ammoniumkarbonats eingedampft, dann im doppelten Gewicht W. gelöst und zur Kristallisation gebracht. Wittstein. — 6. Man fällt Calciumchlorat mit Na_2SO_4 oder Na_2CO_3, und läßt nach dem Konzentrieren auskristallisieren. Schön (*Journ. Pharm. Chim.* [5] **27**, 522; *C.-B.* [4] **64**, II, 173). — 7. Man sättigt eine Lsg. von $HClO_3$ mit NaOH oder kocht (9 T.) $KClO_3$ mit (7 T.) Na_2SiFl_6. Berzelius. — 8. Man zersetzt in kochendem W. gelöstes Natriumhydrotartat mit $KClO_3$, beseitigt das beim Erkalten auskristallisierte Kaliumhydrotartat, bringt die Flüssigkeit zum Kristallisieren und kristallisiert aus A. um. Hopfer de l'Orme (*Mag. Pharm.* **33**, 37). 9 T. Sodakristalle, 9.5 Weinsäure in h. W. gelöst und mit 8 T. $KClO_3$ versetzt, liefern 7.5 $NaClO_3$. Wittstein (*Repert.* **63**, 216). 7 T. krist. Na_2CO_3, 7.5 Weinsäure, 24 W. dazu die Lsg. von 6 T. $KClO_3$ in 16 T. h. W. Böttger (*Ann.* **57**, 138). Aehnlich Winckler (*Jahrb. pr. Pharm.* **18**, 35); Bottomley (*Ber.* **15**, 744). — 9. Man elektrolysiert Chlornatrium in einer Zelle mit getrennten Elektrodenräumen und führt das an der Anode entwickelte Cl nach der Kathode. Blumenberg (*D. R.-P.* 80395). Oder man elektrolysiert ohne Diaphragma und hält den Elektrolyten durch Zusatz von $NaHCO_3$ stets alkalisch. Schuckert (*D. R.-P.* 83536). Man elektrolysiert ohne Diaphragma bei Gegenwart von 1—3 % $Ca(OH)_2$ oder $Mg(OH)_2$. Kellner (*D. R.-P.* 90060, *Franz. Pat.* 252283). Die Hydroxyde wirken nur als Ueberträger. Bei der elektrolytischen Gewinnung verwendet man Kupferoxydkathoden, wodurch der sich entwickelnde H unschädlich gemacht wird. Gibbs u. Franchot (*Franz. Pat.* 228460). Nach Lidoff u. Tachomiroff gibt die Elektrolyse einer NaCl-Lsg. mit Hilfe einer Grammeschen Maschine schlechte Ausbeuten. (*C.-B.* (1888) 21.) Uebersicht über die technischen Verfahren zur Darstellung von $NaClO_3$: Grossmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 158). —

Farblose Kristalle des tesseralen Systems mit tetartoedrischer Ausbildung, Kombinationen von Würfel, Rhombendodekaeder, Tetraeder und Pyritoeder. Das Zusammenvorkommen von Tetraedern und Pyritoedern beobachtete zuerst Rammelsberg (*Pogg.* **90**, 15). Marbach (*Pogg.* **91**, 482; *J. B.* **1854**, 167) unterschied rechte und linke Kombinationen, je nachdem an der Kontur der Würfelflächen auf eine Dodekaederfläche eine Tetraeder- und Pyritoederfläche folgt, oder sich an die Dodekaederfläche eine Pyritoederfläche schließt und hiernach eine Tetraederfläche folgt. Zugleich beobachtete er das Auftreten der Zirkularpolarisation mit einem 6.5mal schwächeren Dre-

hungsvermögen als beim Quarz. Reine Würfel drehen links, alle Kristalle mit Dodekaeder- und Tetraederflächen rechts. Mitunter sind die Erscheinungen der Zirkularpolarisation durch gleichzeitig auftretende Lamellarpolarisation modifiziert. MARBACH (*Pogg.* **94**, 412; *J. B.* **1855**, 143). Drehungsvermögen der Kristalle, bezogen auf 1 mm Dicke für weißes Licht: ungefähr $3^2/_3{}^0$, MARBACH (*Ann. Phys.* **91**, 486); für Licht der D-Linie: 3.16° SOHNCKE (*Wiedem. Ann.* [2] **3**, 530); 3.13° GUYE (*Arch. sc. phys. nat.* [3] **22**, 130). Für Licht der E-Linie: 3.96 SOHNCKE: 3 94 GUYE; für $\lambda = 556$ $\mu\mu$: 3.54—3.52°, LANDOLT (*Ber.* **29**, 2409); spezif. Drehung der Kristalle von 1 mm Dicke $= \pm 1.42^0$. Diese Drehung ist unverändert auch bei Körnchen, welche nur 0.004 m Durchmesser besitzen. LANDOLT. — Beim Kristallisieren in freier Luft erhält man mehr linke Kristalle als rechte, im geschlossenen Rohr erschienen 433 mal nur linke, 411 mal nur rechte und 94 mal gemischte Kristalle. SORET (*Arch. sc. phys. nat.* [4] **7**, 80). MALLARD (*Bull. soc. franç. miner.* **7**, (1884) 349) beobachtete auch hexagonal-rhomboedrische Kristalle. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. miner.* **13**, (1890) 328) bestreitet deren Existenz, doch wurden sie auch von RETGERS (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 266) beobachtet. — Ueber Kristallographie auch KREIDER (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [4] **8**, (1899) 133); BRAUNS (*Jahrb. Miner.* **1**, (1898) 40). — Weder die wssr. Lsg. noch das geschmolzene Salz und die aus diesem erstarrte glasartige M. zeigen Einwirkung auf polarisiertes Licht. Aus rechtsdrehenden Kristallen entstehen durch Umkristallisieren rechte und linke in wechselnder Menge. Rechtsdrehende Kristalle wachsen sowohl in der linksdrehenden, als umgekehrt linksdrehende in der Lsg. rechtsdrehender weiter. MARBACH (*Pogg.* **99**, 451; *J. B.* **1856**, 157). Das Auftreten der mitunter fehlenden Tetraeder- und Pyritoederflächen wird nach JACOBSON (*Pogg.* **113**, 498) nicht durch mechanische Zerstörung der betreffenden Ecken und Kanten, sondern durch eine beim Berühren mit der Hand zurückbleibende Fettschicht herbeigeführt. Glycerin, Harnstoff und Weinstein, nicht aber Ameisensäure und NH_3, begünstigen das Auftreten der hemiedrischen Formen. — Eine übersättigte Lsg. scheidet in Berührung sowohl mit einem rechten, wie mit einem linken Kristall nur Kristalle derselben Art ab. GERNEZ (*Compt. rend.* **66**, 853); POPE (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 606).

Refraktionsindex: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **4**, (1878) 1), für D 1.51510. Für alle Strahlen ändert sich der Refraktionsindex bei Temp. von 0—30° bei Temperaturänderung von 1° um —0.000057 im Mittel. DUSSAUD (*Compt. rend.* **113**, (1891) 291). Optische Refraktion in verd. Lsg. $\mu = 0.216$. Molekularrefraktion $\mu . M = 23.1$. Ueber Molekularrefraktion: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). Spez. Gew. 2.289. BOEDEKER 2.996. LE BLANC u. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 261). Schmeckt frisch und wenig stechend. VAUQUELIN. — Schmp. 248°. RETGERS (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 128); 202° CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273). Schmilzt unter 265° ohne Zersetzung, doch tritt dieselbe sofort ein, wenn sich in der geschmolzenen M. eine Gasblase befindet. POINCARÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 314). Schmilzt nach VAUQUELIN in der Hitze, entwickelt O und Cl und läßt einen alkalischen Rückstand; nach SCHLÖSING läßt es sich durch Erhitzen, ohne daß viel Sauerstoff frei wird, in $NaClO_4$ verwandeln. Die Zersetzung verläuft nach SCOBAI (*Z. physik. Chem.* **44**, 319) analog derjenigen des $KClO_3$. Bei der Zersetzung in Pt-Gefäßen entwickeln sich nur unwesentliche Mengen Cl, in Porzellangefäßen ist die Cl-Entw. viel beträchtlicher. SPRING u. PROST (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, (1889) 340); SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 407). — Zersetzung durch HNO_3 vgl. Bd. I, 1. — Ueber ein Doppelsalz mit $KClO_3$ vgl. Kap. *Kalium und Natrium.*

Bildungswärme aus den Elementen: 85.40 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **10**, 382); Neutralisationswärme: $HClO_3$ (Lsg.) + NaOH (Lsg.) + 13.76 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 241); [illegible] BERTHELOT. Lösungswärme bei 10° —5.57 Kal. BERTH[illegible] 3): $NaClO_3 = NaCl + O_3 + 12.30$ Kal. — [illegible]
(*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 824). I[illegible]
Bisulfat NaOCl; daher ist diese Misch[illegible]
Indigo entfärbt und Anilin zu Anilinschwa[illegible]
Mulhouse (1884) 436). Ueber Redukti[illegible]
vgl. NOYES u. WATSON (*J. Americ. Chem.* [illegible]

Luftbeständig. — 100 T. W. lösen bei

0	20	40	60	80	100	120°
81.9	99	123.5	147.1	175.6	232.6	333.3 T. $NaClO_3$,

die gesättigte Lsg. siedet bei 132°, durch Uebersättigung kann sie vorübergehend bei 135° sieden. KREMERS (*Pogg.* **97**, 4; *J. B.* **1856**, 274). 100 T. W. lösen bei 12° 89.3 T. $NaClO_4$. SCHLÖSING. — Spez. Gew. der Lsg. von $NaClO_3$ bei 19°5 und einem Gehalte der Lsg. an

10	15	20	25	30	35 % $NaClO_3$
1.070	1.108	1.147	1.190	1.235	1.282

nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **96**, 68; *J. B.* **1855**, 294) von GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, 290) berechnet. — Löst sich bei 16° in 34 T. A. von 83 %, leichter in heißem. WITTSTEIN.

$NaClO_3$ mit NaCl. — 100 T. W. von 12° lösen 89.3 T. $NaClO_3$ oder 35.77 T. NaCl, aber falls beide Salze im Ueberschuß vorhanden sind 50.75 $NaClO_3$ und 24.4 NaCl. Bei 122° nehmen 100 T. W. 249.6 $NaClO_3$ und 11.5 NaCl auf und behalten beim Abkühlen auf 12° 68.6 und 11,5 gelöst. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **78**, 1272); ferner WINTELER (*Z. Electrochem.* 7, 360).

K. *Ueberchlorsaures Natrium.* $NaClO_4$. — 1. Durch Sättigen einer Lsg. von $HClO_4$ mit NaOH. SERULLAS. — 2. Aus $NaClO_3$ durch Zersetzen mit Salpetersäure. PENNY. — 3. Durch Erhitzen von $NaClO_3$. SCHLÖSING. Man versetzt den beim Erhitzen bleibenden Rückstand mit wenig W. und läßt das ungelöste NaCl und $NaClO_3$ abtropfen. SCHLÖSING. — 4. Man elektrolysiert Natriumchloratlösungen von 20° Bé. bei tiefer Temp. mit 4—8 Amp. Stromdichte pro qdm unter Umrühren. WINTELER (*Z. Electrochem.* 5, (1898) 218). Die Oxydation gelingt nicht in alkalischer Lösung, die Ausbeute steigt mit der Konzentration, sie beträgt bei 8.3 Amp/qm und 4.5 Volt 95 %. FÖRSTER (*Z. Electrochem.* 4, (1898) 386).

a) *Wasserfrei.* — Kristallisiert wasserfrei, wenn man eine Lsg. bei über 50° kristallisieren läßt. Nicht zerfließliche, rechtwinklige, lange Prismen. POTILITZIN (*J. russ. phys. Ges.* **1889**, (1) 258).

b) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Kristallisiert bei Zimmertemp. in speerförmigen nicht hygroskopischen Täfelchen, die ihr W. bei 45—50° verlieren. Durch Impfen der leicht zu erhaltenden übersättigten Lsg. mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Salz kann man bei Zimmertemp. beliebig das Salz a) oder b) erhalten. POTILITZIN. — Nach SERULLAS zerfließliche Blätter, nach PENNY (*Ann.* **37**, 203) Rhomboeder, nicht durch HCl, aber leicht durch Erhitzen zersetzbar. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **46**, 297). Liefert bei seiner Zersetzung Chlorat, Chlorid und Sauerstoff. SCOBAI (*Z. physik. Ch.* **44**, 319). — Aus der Molekulargewichtsbestimmung in Glaubersalz geht hervor, daß $NaClO_4$ monomolekular ist. CRAFTS (*J. Chem. Soc.* 74, (1895) 593); LÖWENHERZ (*Z. physik. Chem.* 18, (1895) 70). — Neutralisationswärme NaOH (Lsg.) + $HClO_4$ (Lsg.) = 14.25 Kal. BERTHELOT, 14.08 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 243). Bildungswärme aus den Elementen: 100.20 Kal. Reaktionswärme $NaClO_4$ = $NaCl + 2O_2$ — 3.00 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 103; **27**, 218). — Auch lösl. in starkem Alkohol. SERULLAS.

Natrium und Brom.

A. *Bromnatrium.* NaBr. — Natrium läßt sich in Br jahrelang aufbewahren, selbst nach 8stündigem Erhitzen mit Br auf 200° ist es meist unverändert geblieben. MERZ u. WEITH (*Ber.* 6, 1518); MERZ u. HOLZMANN (*Ber.* 22, 867); auch MEISTER (*Ber.* [illegible], 646). — *Darstellung.* 1. Aus HBr und NaOH, MITSCHERLICH (*Pogg.* **17**, [illegible] — 2. Aus $FeBr_2$ und Na_2CO_3, O. HENRY (*J. Pharm.* **15**, 54). — [illegible] den beim KBr (S. 107) angegebenen Methoden. — 4. CASTELH[illegible] 70, 1050; *J. B.* **1870**, 303) sättigt verdünntes Ammoniakwasser mit [illegible] NH_4Br um, wobei, falls jodhaltiges Brom benutzt wurde, NH_4J [illegible] und zersetzt es durch NaOH oder Na_2CO_3. — 5. Nach dem Ve[illegible]

(*Pharm. Ztg.* **42**, 190), wie KBr (S. 107) unter Anwendung von 40 T. $Na_2SO_4,10H_2O$.

a) *Wasserfrei.* — Die bei einer über 30° liegenden Temp. der Lösung erhaltenen wasserfreien Kristalle sind Würfel, MITSCHERLICH, von mehr alkalischem als salzigem Geschmack, O. HENRY, und völlig neutral reagierend. STAS. — Spez. Gew. 3.079 KREMERS (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67), 3.198 FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, 579), 2.952 H. SCHIFF (*Ann.* **108**, 21; *J. B.* **1858**, 11); bei 20° 2.176 ± 0.003. KRICKMEYER (*Z. physik. Chem.* **21**, 53), bei 0° = 3.079, beim Schmp. 2.448 QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35), bei 800—1000°: 2.2125—0.00080 (t—900). BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350). — Schmp. 757.7°. V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140). 733° RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 62). 761° MC. CRAE (*Wiedem. Ann.* **55**, 95; 708 oder 712° CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 489); **33**, (1878) 273). — Spezif. Wärme 0.13842 REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 129). — Kapillaritätskonstante des geschmolzenen Salzes: 5.00 mg. QUINCKE (*Pogg.* **138**, (1869) 141). — Bildungswärme aus den Elementen: 85.77 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 104; [5] **23**, (1881) 96). Neutralisationswärme NaOH + HBr + 13.60 Kal.; HBr (fest) + NaOH (fest) = NaBr (fest) + H_2O (fest) + 34.00 Kal. Lösungswärme —0.29 Kal. BERTHELOT; —0.19 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 151; III, 232). Vgl. auch DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**. (1897) 556).

Reagiert mit Fl unter Feuererscheinung; MOISSAN. Reagiert mit Cl bei gew. Temp. sehr langsam; nach 36 Stunden sind 5.48 % des Br durch Cl ersetzt; durch Gegenwart von Feuchtigkeit wird die Reaktion begünstigt. POTILITZIN (*Ber.* **12**, 695). Sauerstoff wirkt nach SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **21**, (1880) 407) nicht ein, nach POTILITZIN selbst bei hohen Tempp. nur sehr wenig, nach GORGEU (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1165) bei Gegenwart von SiO_2, Kaolin etc. leichter als auf NaCl. — 1 g NaBr absorbiert ca. 2.4 ccm HBr, vielleicht unter Bildung eines sauren Bromids. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, (1881) 96); Wärmetönung bei der Bildung von HBr + mNaBr (fest) aus HBr und NaBr: 10.80 Kal. Das Produkt entwickelt mit Hg Wasserstoff. BERTHELOT. Beim Erhitzen im Tiegel mit NH_4Cl bildet sich NaCl. ROSE (*Pogg.* **74**, (1849) 562); HCl-Gas liefert etwas NaCl, BERTHELOT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 436). — Ueber Elektrolyse des Dampfes: WILSON (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 207). — Ll. in flüss. NH_3. FRANKLIN u. KRAUS (*Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 829). — Gibt mit KBr keine Mischkristalle. KRICKMEYER.

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Scheidet sich beim Schmelzen des Pentahydrats aus. PANFILOW (*J. russ. phys. Ges.* **1893**, [1] 262). Schießt aus der wssr. Lsg. bei gew. Temp. in Säulen des monoklinen Systems an, welche mit denen von $NaJ,2H_2O$ (S. 374) bis auf sehr wenig abweichende Winkel übereinstimmen. MITSCHERLICH. Sie sind luftbeständig, wasserhell, schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen NaBr. MITSCHERLICH. — Umwandlungstemperatur 50.7°. RICHARDS u. CHURCHILL (*Z. physik. Chem.* **28**, 313). 47.5° PANFILOW. — Spez. Gew. 2.165. FAVRE u. VALSON. — Bildungswärme $NaBr + 2H_2O = NaBr,2H_2O + 4.150$ Kal. BERTHELOT.

c) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Aus einer bei Zimmertemp. gesättigten Lsg. [illegible]et sich bei sehr starker Winterkälte zuerst das Dihydrat aus. Aus [illegible]erlauge kristallisiert das Pentahydrat plötzlich beim Schütteln, [illegible]ı mit schon vorhandenen Kristallen. Farblose, glänzende, [illegible]swolle erinnernde Nadeln, Schmp. —24 bis —23°.

24*

		Kristalle.		MITSCHERLICH.
NaBr		103	74.10	73.63
$2H_2O$		36	25.90	26.37
$NaBr,2H_2O$		139	100.00	100.00

d) *Wässrige Lösung.* — *Von wasserfreiem Salz* lösen 100 T. Wasser bei

0	20	40	60	80	100°
77.5	88.4	104.2	111.1	112.4	114.9 T.

bei 44.1	51.5	55.1	60.3	64.5	74.5	80.5	86.0	90.5	97.2	100.3	110.6	114.3°
115.6	116.2	116.8	117.0	117.3	118.4	118.6	118.8	119.7	119.9	120.6	122.7	124.0 T. NaBr.

DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 411). Die hieraus ableitbare Interpolationsformel lautet $S = 110.34 + 0.1075\,t$ oder $S = 264.19 + 0.3978\,t$. DE COPPET. ETARD (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1432) gibt die Gleichung $S_{t+40^\circ}^{t-20^\circ} = 40 + 0.1746\,t$ und $S_{t+150^\circ}^{t+40^\circ} = 52.3 + 0.0125\,t$ (?)

Von $NaBr,2H_2O$ lösen 100 T. W. bei:

—21.3	—6.5	0.0	0.0	3.7	4.0	12.7	13.15	22.8	23.1	23.3	24.7°
71.00	76.60	78.85	79.75	81.53	82.29	86.10	86.20	92.36	92.60	92.15	93.86
25.1	25.3	25.85	26.4	29.6	29.8	32.6	34.5	34.6	35.2	39.7	40.0°
94.10	94.60	94.48	94.82	97.58	97.04	99.38	101.1	101.1	101.9	105.1	106.4
40.1	40.5	41.7	44.9	45.0	45.25	46.2	46.7	47.75	47.8	48.3	48.5°
106.0	106.4	107.4	110.8	110.8	110.6	111.8	111.8	113.6	113.5	114.5	114.35
				48.85	49.2	49.3	49.8				
				114.5	115.2	115.0	115.8 T. NaBr.				

DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1884) 411). Eine befriedigende Formel für die Löslichkeit war nicht aufzufinden. DE COPPET.

Die gesättigte Lsg. siedet bei 121°. KREMERS (*Pogg.* **97**, 14; *J. B.* **1856**, 274). Der Gefrierpunkt zeigt sich für je 1 g $NaBr,4H_2O$ in 100 g W. um 0.189° RÜDORFF (*Pogg.* **116**, 55; *J. B* **1862**, 20), für je 1 g $NaBr,3H_2O$ um 0.216° erniedrigt. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 506; *J. B.* **1871**, 30). — Spez. Gew. der Lösungen bei 15° für Prozente NaBr:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
1.040	1.080	1.125	1.174	1.226	1.281	1.344	1.410	1.483	1.565

nach Bestimmungen von KREMERS (*Pogg.* **96**, 63; **105**, 369) von GERLACH (*Z. anal. Chem.* **8**, 285) berechnet. — Ueber Aenderungen des Volums der Lsgg. s. KREMERS (*Pogg.* **105**, 360; *J. B.* **1858**, 41).

Spez. Wärme der Lsg. von 2 Aeq. NaBr bei 20—52° in

	50	100	200 Aeq. H_2O:
	0.8092	0.8864	0.9388
Mol. Wärme	895	1778	3573

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [N. P.] **55**, (1876) 113).

Ueber Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). Ueber optische Refraktion: LE BLANC u. ROHLAND (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 261). Spez. Brechungsvermögen 0.2101. FORSTER (*Wiedem. Ann. Beibl* **5**, 656). Ueber Leitfähigkeit und elektrolytische Dissoziation der Lsg.: CHROUSTSCHOFF (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1003); ZANNINOVICH u. TESSARIN (*Z. physik. Chem.* **19**, (1896) 251); JONES (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 272). — Ueber Wärmeleitfähigkeit: JÄGER (*Ber. Wiener Akad.* **99**, (1890) 245). — Ueber Diffusion der Lsg. SCHUMEISTER *C.-B.* (1879) 369). — Ueber Kapillarität: VALSON (*Compt rend.* **74**, (1872) 103).

100 g Propylalkohol lösen 2.05 g NaBr. SCHLAMP (*Z. physik. Chem.* **14**, 272). Ueber Löslichkeit in W.-A.-Acetongemischen: LINEBARGER (*Americ. Chem. J.* **16**, (1894) 214).

Ueber das Verhalten von NaBr gegen Lösungen von NaCl s. S. 365.

Bromnatrium mit Jodnatrium s. Chlornatrium mit Brom- und Jodnatrium (S. 365).

Mehrfach-Bromnatrium verhält sich wie die entsprechende Kaliumverbindung (S. 110). BALARD.

B. *Unterbromigsaures Natrium.* NaOBr. — Natronlauge erhält durch wenig Br bleichende Kraft, welche mit mehr Br zunimmt, aber bei Ueberschuß desselben durch Bildung von $NaBrO_3$ verschwindet. BALARD. Die Lsg. zeigt die Bd. I, 1, *Unterbromige Säure* und Bd. II, 1, 111 angegebenen Verhältnisse. Ueber ihr Verhalten gegen stickstoffhaltige organische Verbindungen s. auch HÜFNER (*J. prakt. Chem.* [2] **3**, 1; *J. B.* **1871**, 867). Entwickelt nur aus konzentrierten Lösungen von Ammoniumsalzen oder Harnstoff sämtlichen Stickstoff, aus Oxamid nur ca. 75 %. FOSTER (*J. Chem. Soc.* **33**, 470).

C. *Bromsaures Natrium.* $NaBrO_3$. — Wie das $KBrO_3$ (S. 111) zu bereiten. — Kristallisiert aus der wssr. Lsg. über + 4° in wasserfreien

kleinen glänzenden Kristallen, denen des $KBrO_3$, Löwig, und des $NaClO_3$, Mitscherlich, sehr ähnlich. Tesseral. ∞O∞, ∞O, wozu nach Rammelsberg (*Pogg.* **52**, 85) noch O in hemiedrischer, aber oft nahezu gleicher Flächenentwicklung tritt. — Marbach (*Pogg.* **94**, 412 u. **99**, 451) gelang es durch Zerstörung der entsprechenden Ecken auch die Flächen von Pyritoedern hervorzurufen, welche gegen die am meisten entwickelten Tetraederflächen sowohl rechts wie links lagen. Demnach sind diese Kombinationen tetartoëdrisch und enantiomorph und die Kristalle zeigen zirkulare Polarisation des Lichtes. — Spez. Gew. 3.339, gegen W. von 17°5. Kremers (*Pogg.* **99**, 443; *J. B.* **1857**, 67); 3.254. Le Blanc u. Rohland (*Z. physik. Chem.* **19** (1896) 261). — Die Kristalle schmelzen in der Hitze und verwandeln sich unter Verlust von Sauerstoff in NaBr. Löwig. Schmp. 384° Carnelly u. Williams (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 125). — Neutralisationswärme $HBrO_3$ (Lsg.) + NaOH (Lsg.) + 13.78 Kal. Thomsen (*Thermochem. Unters.* I, 294). — Reagiert mit Cl, besonders bei Gegenw. von W. nach: $5NaBrO_3 + 3Cl_2 + 3H_2O = 5NaCl + 5HBrO_3 + HClO_3$. Potilitzin (*C.-B.* (1887) 1218). Wird in saurer Lsg. durch überschüssiges Hydrazinsulfat unter Stickstoffentwicklung quantitativ reduziert. Schlötter (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 164). Ll. in flüss. NH_3. Franklin u. Kraus.

100 T. Wasser lösen bei

0	20	40	60	80	100°
27.54	34.48	50.25	62.5	75.75	90.9 T. $NaBrO_3$,

doch entstehen leicht übersättigte Lösungen. Kremers (*Pogg.* **94**, 271; **97**, 5; *J. B.* **1855**, 293; **1856**, 274). Die gesättigte Lsg. siedet bei 109°. Kremers. Aus den Lsg. kristallisiert unter 4° ein wasserhaltiges Salz in langen vierseitigen Nadeln, die an der Luft verwittern. Löwig (*Mag. Pharm.* **33**, 6). Spez. Gew. der Lsg. von $NaBrO_3$ bei 19°5 bei einem Gehalte der Lsg. von

5	10	15	20	25	30 Proz. $NaBrO_3$
1.041	1.083	1.129	1.178	1.231	1.289

nach Kremers (*Pogg.* **96**, 64; *J. B.* **1855**, 295), von Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, 290) berechnet. — Optische Refraktion der verd. Lsg. $\mu = 0.131$; $M. \mu = 20.7$ Doumer (*Compt. rend.* **110**, (1890) 41). Auch Le Blanc u. Rohland.

D. *Bromsaures Natrium mit Bromnatrium.* — Man übersättigt NaOH mit Br, verjagt das überschüssige Br durch Aufkochen und läßt erkalten, wobei anfangs $NaBrO_3$ erscheint, aus dessen Mutterlauge das Doppelsalz anschießt. Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 61; *J. B.* **1857**, 126). — Lange Nadeln, häufig mit Tetraedern von $NaBrO_3$ durchwachsen. Fritzsche (*Bull. Akad. Petersb.* **15**, 273; *J. B.* **1857**, 126). Monokline, scharf ausgebildete Kristallnadeln. ∞P(p), ∞P$\overline{\infty}$(a), ∞P$\grave{\infty}$(b), ∞P$\overline{3}$(n), P$\grave{\infty}$(e), P$\overline{\infty}$(o). — Gemessen p:p vorn = *77°6'; a:n = 157° ungefähr; a:p = 128°33'; a:o = 80°45'; e:e = *103°20'; b:e = 128°20'; p:e = *136°20'; p:o = 84°15'; a:e = 112°24'. Zwillingsverwachsungen nach a, bei denen am Ende der Nadeln rhombische Flächenverteilung auftritt. Marignac. Kokscharow bei Fritzsche gibt dieselben Winkel. W. zersetzt unter Abscheidung vom $NaBrO_3$, Fritzsche, Marignac; A. von 95 % läßt 61.66 % $NaBrO_3$ zurück (Rechn. für Fritzsche's Formel 63, 53). Verliert bei 100° 9.16 %, Marignac, zwischen 7.9 und 9.55 % schwankende Mengen Wasser. Fritzsche.

Nach Marignac.			Marignac. Getrocknet.	Nach Fritzsche.			Fritzsche. Kristalle.
Na	23	17.11	17.39	5 NaBr	515	72.23	70.03
Br	79.9	59.21	59.84	9 O	144	20.20	21.50
2 O	32	23.68	23.56	$3 H_2O$	54	7.57	
$NaBrO_2$	134.9	100.00	100.00	$2 NaBr, 3 NaBrO_3, 3 H_2O$	811	100.00	

$NaBrO_2$ oder verdreifacht $NaBr,2NaBrO_3$, im kristallisierten Zustande mit 2 Mol. W. (Rechn. 8.16). Marignac. Nach Fritzsche $2NaBr, 3NaBrO_3$ mit wahrscheinlich 3 Mol. Wasser.

Natrium und Jod.

Natrium läßt sich mit Jod ohne wesentliche Einwirkung zusammenschmelzen. Merz u. Weith (*Ber.* **6**, 1518). Natrium wird beim Erhitzen mit J auf 350—360° nur an der Oberfläche etwas angegriffen ebenso mit Br oder jodhaltigem Br bei 300°. Brennend in

HJ-Dampf eingeführt brennt es einen Augenblick weiter und erlischt dann. AUSTEN (*Americ. Chem. J.* 11, 270).

A. *Jodnatrium.* NaJ. — a) *Wasserfrei.* — Wie KJ zu erhalten. z. B. durch Zers. von BaJ_2 oder CaJ_2 mit Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 (vgl. S. 113 ff.). Nicht rein zu erhalten durch Glühen von $NaJO_3$, s. unten. — STEPHANI (*J. Pharm.* [3] 26, 450; *J. B.* 1854, 323) löst einerseits Jod in NaOH bis zur bleibenden Färbung, fügt die gleiche Menge Jod zu und vermischt mit einer mit H_2S gesättigten Natronlauge, welche ebensoviel NaOH wie die erst angewandte enthält. — Durch Schütteln von $NaJO_3$ mit Eisenfeile. CHIAPPE u. MALESCI (*Ber.* 9, (1876) 1127). — Kristallisiert beim Abdampfen über 40 bis 50° in wasserfreien Würfeln, MITSCHERLICH, welche schwieriger als KJ schmelzen und beim Erkalten zu einer strahligen perlglänzenden M. gestehen. GIRAULT. — Spez. Gew. 3.45 FILHOL (*J. B.* 1847 u. 1848, 41), 3,654 FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* 77, 579). Schmp. 661.4. V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* 27, 3140); 603° RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] 41, 62); 695° MC. CRAE (*Wiedem. Ann.* 55, 95). Minder leicht verdampfbar als KJ, GAY-LUSSAC, GIRAULT, aber flüchtiger als NaCl. MOHR (*Ann.* 21, 66). Vgl. Bd. I, 1, Chlormetalle und S. 281. Verliert, an der Luft geschmolzen, unter Bildung von Na_2O etwas Jod. BERZELIUS. Wird beim Schmelzen, besonders in Gegenwart von Beimengungen etwas leichter zersetzt als KJ, NaCl und NaBr. GORGEU (*Compt. rend.* 102, (1886) 1164); SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] 21, (1880) 407). Ueber Zersetzung durch PbO_2: DITTE (*Compt. rend.* 93, (1881) 64). — Verwandelt sich beim Glühen mit Kohle an der Luft unter Verlust von Jod einem großen Teil nach in Na_2CO_3. In lufthaltigen Gefäßen werden die Kristalle rosenfarben durch Bildung von Na_2CO_3 und Natriumpolyjodid. GIRAULT (*J. Pharm.* 27, 390). Leicht löslich mit gelber Farbe in flüssigem SO_2. WALDEN (*Ber.* 32, 2864). Nach PÉCHARD (*Compt. rend.* 130, (1900) 1188) soll eine Doppelverbindung entstehen. Vgl. auch SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* 54, (1852) 359).

Leitfähigkeit der Lösung in H_2O und SO_2 bei 0°. WALDEN.

Vol. in welchem 1 Mol.Gew. in g gelöst ist.		Molekulare elektr. Leitf.	
In H_2O.	In SO_2	In H_2O.	In SO_2
16	18.6	57.3	30.2
32	37.7	58.9	32.6
64	60.0	60.2	35.1

Spez. Wärme 0.0881. SCHÜLLER (*Pogg.* 136, (1869) 235); REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 129). Bildungswärme aus den Elementen: 69.08 Kal. Neutralisationswärme NaOH (Lsg.) + HJ (Lsg.) + 13.68 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 154); 13.60 Kal. BERTHELOT. Desgl. (alles fest) = 32.00 Kal. BERTHELOT. Lösungswärme von NaJ = 1.30 Kal. BERTHELOT; 1.22 Kal. THOMSEN (III, 232). Hydratationswärme $NaJ + 2H_2O = NaJ,2H_2O + 5.30$ Kal. BERTHELOT; 5.23 Kal. THOMSEN.

b) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus der wssr. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. — Große wasserhelle Kristalle des monoklin. Systems, bald kurz säulenförmig, bald tafelartig. Fig. 25. ∞P(p), 0P(c), P∞̀(q), ∞P∞̀(b), + P(o). — Gemessen: p : p vorn = *118°32'; c : p = 109°48'; q : c = *149°47'; o : o hintere Endkante = *123°46'. — Berechnet: q : q oben = 119°34'; q : b = 150°6'; o : b = 118°7'; o : c = 119°48'; o : p = 130°24'. Zwillinge sind nach 0P oft so verwachsen, daß die einspringenden Winkel verschwinden. MITSCHERLICH (*Pogg.* 17, 385). Spez. Gew. 2.448. FAVRE u. VALSON. Die Kristalle schmelzen bei gelinder Wärme und hinterlassen NaJ. GAY-LUSSAC. Schmp. 64.3°. PANFILOW (*J. russ. phys. Ges.* 1893, [1] 262). — Sie verändern sich in lufthaltigen Gefäßen weniger schnell als das wasserfreie Salz, verwittern an trockner Luft und zerfließen, gleich dem wasserfreien Salz, an mäßig feuchter. GIRAULT. —

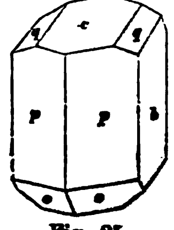


Fig. 25.

			Mitscherlich.
NaJ	149.9	80.63	80.6
$2 H_2O$	36	19.37	19.4
$NaJ,2H_2O$	185.9	100.00	100.0

Diese Zusammensetzung bestätigt Croft (*Chem. Gaz.* **1856**, 122; *J. B.* **1856**, 321).

c) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Eine bei —17.5° gesättigte Lsg. von $NaJ,2H_2O$ kristallisierte plötzlich bei —14° unter Bildung des Pentahydrates. 100 T. Wasser lösen bei —15.2° 132.2 T. $NaJ,5H_2O$. De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30** (1883) 426). Schmilzt bei 14° und zerfällt hierbei in W. und das Dihydrat. Panfilow, De Coppet.

d) *Wässrige Lösung.* — 100 T. Wasser lösen vom wasserfreien Salz bei:

0	20	40	60	80	100	120	140°
158.7	178,6	208.4	256.4	303	312.5	322.5	333.3 T.

Kremers (*Pogg.* **97**, 14; *J. B.* **1856**, 274).

100 T. Wasser lösen bei:

64.7	71.3	74.1	81.6	86.4	92.4	97.1	101.7	110.7	124.7	132.5	138.1
294.5	294.4	295.3	296.8	298.3	300.2	300.3	302.5	306.2	317.5	317.3	319.2 T. NaJ.

De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 411). Daraus abgeleitete Interpolationsformel: $S = 264.19 + 0.3978\ t$. Nach Etrard (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1432) lautet die Gleichung: $S_{80^\circ}^{0^\circ} = 61.3 + 0.1712\ t$ und $S_{160^\circ}^{80^\circ} = 75 + 0.0258\ t$.

100 T. Wasser lösen vom Dihydrat bei:

—17.25	—5.4	0.0	0.0	3.15	4.95	12.5	14.1	22.55	25.9	29.6	36.6°
149.3	155.2	158.6	159.7	162.6	163.7	173.7	174.4	179.3	185.7	190.2	200.6

41.6	45.15	50.3	55.5	60.35	64.55°
208.7	216.1	228.4	242.4	259.5	275.4 T. $NaJ,2H_2O$.

De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 411). Löslichkeit bei Gegenwart von HJ und von NaOH: Ditte (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, (1897) 556). — Die gesättigte Lsg. siedet bei 141°. — Der Gefrierpunkt der Lsg. zeigt sich für je 1 g $NaJ, 4H_2O$ um 0.152°, Rüdorff (*Pogg.* **116**, 55; *J. B.* **1862**, 20), für je 1 g $NaJ, 3H_2O$ um 0.170° erniedrigt. De Coppet (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 506). — Das spez. Gew. der Lsg. beträgt bei einem Prozentgehalt an NaJ von:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
1.040	1.082	1.128	1.179	1.234	1.294	1.360	1.432	1.510	1.60	1.70	1.81

bei 15° nach Bestimmungen von Kremers (*Pogg.* **103**, 67; **108**, 120; *J. B.* **1858**, 40; **1859**, 48) von Gerlach (*Z. anal. Chem.* **8**, 285) berechnet. Spez. Gew. der Lsg. auch Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1, 145), daselbst auch über Leitfähigkeit. Ueber Aenderungen des Volums dieser Lösungen zwischen 0 und 100° s. Kremers (*Pogg.* **108**, 120; *J. B.* **1859**, 49).

Spez. Wärme der Lsg. von 2 Aeq. NaJ bei 20—51° in:

	50	100	200 Aeq. H_2O:
	0.7490	0.8499	0.9174
Mol. Wärme	899	1785	3578

Marignac (*Arch. phys. nat.* [N. F.] **55**, (1876) 113). Vgl. auch Schüller. Ueber Kapillarität der Lsg.: Valson (*Compt. rend.* **74**, (1872) 103). — Ueber Diffusionsfähigkeit: Schuhmeister (*C.-B.* (1879) 369); Kavalski (*Wiedem. Ann.* **52**, (1894) 300). — Ueber Molekularrotation: Gladstone u. Hibbert (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). — Die wssr. Lsg. zersetzt sich nicht beim Durchleiten eines Gemenges von Sauerstoff und CO_2. Girault. Die wasserhaltigen Kristalle lösen sich in nicht zu starkem Alkohol. 100 g Propylalkohol lösen 28.74 g NaJ. Schlamp (*Z. physik. Chem.* **14**, 272).

Ueber das Verhalten von NaJ gegen eine Lösung von NaCl und NaBr s. S. 365.

B. *Mehrfach-Jodnatrium, Natriumpolyjodid.* — Die durch Auflösen von Jod in der Lsg. von NaJ entstehende braune Flüssigkeit verliert beim Abdampfen das überschüssige Jod viel leichter als die entsprechende Kaliu[illegible]

C. *Natriumtetrachlorojodid.* [illegible] n NaCl und J werden mit einer [illegible] hin- reichenden Menge W. z[illegible] mit Chlor gesättigt, n[illegible]

Exsikkator verdunstet. Im ersteren Falle erhält man dünne Nadeln, im letzteren bessere Kristalle. An der Luft rasch zersetzlich, ebenso durch A. und Ae.; schmilzt zwischen 70 und 90°, wird gegen 115° weiß. WELLS u. WHEELER (*Z. anorg. Chem.* **2**, 258). — Rhombisch. — $a : \bar{b} : \acute{c} = 0.6745 : 1 : 0.5263$. — $110 : 1\bar{1}0 = {}^*68°0'$; $110 : 111 = {}^*46°44'$; $110 : 010 = 56°0'$; $010 : 021\ 43°29'$.

		WELLS u. WHEELER.
Na	7.01	7.17
Cl	43.29	42.92
J	38.71	38.23
H_2O	10.97	12.84
$NaCl_4J,2H_2O$	99.98	101.16

D. *Unterjodigsaures Natrium?* — a) Durch Einwirkung von Jod auf NaOH entsteht nach PÉCHARD (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1101) eine Mischung von NaJ, NaJO und $NaJO_3$, doch zersetzt das NaJO wiederum das NaJ unter Ausscheidung von J. — b) Jodstickstoff zersetzt sich nach CHATTAWAY u. ORTON mit Natronlauge unter Bildung von NaJO und $NaJO_3$. (vgl. Bd. I, 1). — c) Glüht man entwässertes dimesohyperjods. Natrium (S. 382) in Glasgefäßen nicht zu stark, so bleibt ein Rückstand von der Zusammensetzung $Na_4J_2O_3$, entweder 1. nach MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* 28, 253) Natriumhypojodit, $2Na_2O,J_2O$, oder 2. nach LANGLOIS u. LAUTSCH Natriumjodid mit Natriumjodit, $2Na_2O,J_2O_3,2NaJ$, oder 3. nach RAMMELSBERG eine Verbindung von 3 Mol. NaJ mit 1 Mol. orthohyperjods. Natrium, $3NaJ,Na_5JO_6$, oder 4. nach demselben wahrscheinlicher eine durch W. zersetzbare Verbindung von 2 Mol. NaJ mit dem Natriumperoxyd Na_2O_3. Dieser Rückstand verwandelt sich bei stärkerem Glühen unter Verlust von noch 2 At. Sauerstoff in ein Gemisch von NaJ und Na_2O. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. Er zieht aus der Luft W. und CO_2 an und färbt sich gelb; mit Säuren scheidet er Jod aus. Er löst sich schwierig in k. W. zu einer Lackmus bläuenden, dann bleichenden Flüssigkeit, welche nach MAGNUS u. AMMERMÜLLER beim Kochen ihre bleichende Eigenschaft verliert, weil das Salz hierbei in NaJ,NaOH und durch A. fällbares $NaJO_3$ zerfällt. $3Na_4J_2O_3 = 4NaJ + 3Na_2O + 2NaJO_3$. In kochendem W. löst sich der Rückstand leicht, weil er hierdurch sogleich dieselbe Zers. erleidet. MAGNUS u. AMMERMÜLLER; nach RAMMELSBERG löst auch h. W. sehr wenig. Aus der wssr. Lsg. fällen Baryumsalze „basisch-überjods. Baryt“, während BaJ_2 gelöst bleibt; Silbersalze fällen ein Gemenge von 3 Mol. AgJ mit 1 Mol. Silberorthohyperjodat. A. entzieht dem Rückstande NaJ, der Rest gibt mit W. eine Lsg., welche überjods., jods. und kohlens. Natrium enthält und aus welcher dimesohyperjods. Natrium kristallisiert. RAMMELSBERG (*Pogg.* **137**, 308; *J. B.* **1869**, 222). — d) Derselbe Körper bleibt bei gelindem Glühen von $NaJO_3$ zurück, wobei, falls kein überschüssiges Na_2O vorhanden ist, neben dem Sauerstoff auch Jod entweicht. LIEBIG (*Ann.* **27**, 43). Der Glührückstand beträgt 62 6 bis 70.44 (im Mittel, nach Aussonderung der am meisten abweichenden Zahlen 65.36) % vom entwässerten $NaJO_3$, und ist eine mit alkalischer Reaktion in W. ll. M., deren Lsg. Säuren durch Ausscheidung von Jod gelb färben und die etwas Jodsäure, aber keine Ueberjodsäure enthält. Dieser Rückstand ist ein Gemenge von NaJ und Natriumsuperoxyd. RAMMELSBERG.

E. *Jodsaures Natrium.* — Findet sich zu einigen Prozenten im Chilisalpeter. (s. d.) — Natrium zersetzt konz. Jodsäurelsg. augenblicklich, so daß brennende Stücke fortgeschleudert werden. DITTE. —

a) GAY-LUSSAC's *basisches Salz*, entweder durch Lösen von Jod in NaOH oder durch Vermischen von $NaJO_3$ mit NaOH dargestellt, vermochten SERULLAS u. MILLON nicht zu erhalten. Es ist nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **43**, 546) z. T. $NaJO_3$ mit NaJ (S. 379) z. T. unverändertes neutrales Salz.

b) $NaJO_3$. — 1. Man sättigt W., in dem Jod verteilt ist, mit Chlor, neutralisiert mit Na_2CO_3, leitet wieder Chlor ein bis zur Auflösung des hierbei gefällten Jods, neutralisiert wieder mit Na_2CO_3 u. s. f., dampft die Flüssigkeit auf $^1/_{10}$ ab, mischt sie noch warm mit $^1/_2$ Vol. A. und befreit die beim Erkalten entstehende Kristallmasse durch Waschen mit A. vom anhängenden Kochsalz. LIEBIG (*Pogg.* **24**, 362). Ueberschüssiges Na_2CO_3 würde Natriumperjodat erzeugen. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. Auch ohne Alkohol lassen sich NaCl und $NaJO_3$ durch Kristallisieren scheiden. DUFLOS (*Schw.* **62**, 390). — 2. Man neutralisiert eine wäßrige Lsg. von Dreifach-Chlorjod nicht völlig durch NaOH oder Na_2CO_3, fällt das $NaJO_3$ durch A., wäscht mit A. und läßt aus W. kristallisieren. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **43**, 125). — 3. Durch Oxydation von NaJ-Lsg. mit Na_2O_2. LONGI u. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.* **28**, (1898) 325). — 4. Durch Reduktion von $NaJO_4$ mit NaJ. PÉCHARD (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1453).

α) *Wasserfrei.* — Durch Verdunsten der Lsg. bei fast 100°. Rhombisch, tafelartig, durchsichtig, farblos. a : b : c = 0.9046 : 1 : 1.2815. (110) : (1$\bar{1}$0) = *84°16', (110) : (111) = *27°38', (001) : (111) = 62°23', (001) : (101) = 54°25'. Doppelbrechung ziemlich stark, optische Achsenebene (001). EAKLE (*Ztschr. Krist.* **26**, 557). Gibt isomorphe Mischungen mit Ammoniumjodat. EAKLE (*Z. Krist.* **26**, 564). — Die erhaltenen Kristalle zeigen einen, je nach der Temp., bei welcher sie anschossen, wechselnden Wassergehalt und werden durch Trocknen bei 150°, RAMMELSBERG, wasserfrei erhalten, wobei sie ihre Form behalten und undurchsichtig werden. Spez. Gew. 4.277. KREMERS. Sie lösen sich reichlich in warmer H_2SO_4, die mit ihrem halben Vol. W. verdünnt ist, aus welcher Lsg. über konz. H_2SO_4 sehr feine Blättchen anschießen, die sich in einigen Tagen in glänzende kleine Kristalle des wasserfreien Salzes umwandeln. DITTE (*Thèses sur l'acide jodique*, Paris **1870**, 50). Das entwässerte Salz schmilzt beim Erhitzen, entwickelt schon vor dem Glühen 24.45 % O (Rechn. 24.25) nebst etwas Jod und hinterläßt NaJ nebst etwas Na_2O. GAY-LUSSAC. Es hinterläßt 75.79 % NaJ. BENCKISER. Die schmelzende M. entwickelt reichlich und anhaltend Jod und läßt den unter D. beschriebenen Rückstand. LIEBIG. RAMMELSBERG. — Zersetzt sich mit konz. HCl in W., Chlor und eine gelbe Flüssigkeit, welche wohl $NaCl_4J$ enthält, aber diese Verbindung nicht kristallisiert liefert, FILHOL (*J. Pharm.* **25**, 440), in eine Flüssigkeit, aus welcher die Verbindung des Natriumjodats mit Natriumchlorid kristallisiert. DITTE. Vielleicht nach: $NaJO_3 + 6HCl = NaCl,JCl_3 + 2Cl + 3H_2O$ und $2NaJO_3 + 6HCl = NaCl,NaJO_3 + JCl_3 + 2Cl + 3H_2O$. Verhalten gegen HNO_3 und H_2SO_4 s. unten; die übrigen Zers. Bd. I, Jodate. Durch Schütteln mit Eisenfeile quantitativ in Jodid überführbar. CHIAPPE u. MALESCI (*Gazz. chim. ital.* **1876**, 320). — Neutralisationswärme HJO_3 (Lös.) + NaOH (Lös.) + 14.00 Kal.; HJO_3 + 2NaOH + 14.42 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I, 294, 297).

β) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Scheidet sich aus der Lsg. von α) zwischen 50 und 105°, dem Siedepunkte der gesättigten Lsg., beim Abdampfen oder beim Vermischen mit A. aus. DITTE. Zu Büscheln vereinigte, feine, seidenglänzende Nadeln, RAMMELSBERG, PENNY, oder Schuppen, MILLON. Die bei höherer Temp. oder aus stark alkalischer Lsg. angeschossenen Kristalle sind besonders glänzend. DITTE. Die wasserreicheren Salze verlieren über konz. H_2SO_4 ihr W. bis auf 1 Mol. oder 8.34 %. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, 418). DITTE. —

γ) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Sehr lange feine Nadeln, welche zwischen 28 und 40° anschießen, enthalten 11.99 % W. (Rechn. für $2(NaJO_3),2H_2O$ 12.00). Dieselbe Wassermenge bleibt in den Kristallen ζ) nach dem Trocknen bei 30°. DITTE. —

δ) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Wird eine durch überschüssiges NaOH stark alkalisch gemachte Lsg. zwischen 24 und 28° verdunstet, so erscheinen Kristalle mit 15.46 % W. (Rechn. 15.38). In dieselben Kristalle verwandeln sich die bei anderer Temp. angeschossenen Nadeln, wenn man sie mit der Lsg. tagelang auf 24 bis 28° erhält. Es sind alsdann perlglänzende, lange Prismen. DITTE. —

ε) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Schießt nach PENNY (*Ann.* **37**, 203) beim Erkalten einer verdünnteren Lsg. (bei 20°, MILLON) in langen vierseitigen Säulen, PENNY, in voluminösen Oktaedern mit 20.97 % W. (Rechn 21.43) an. MILLON. Salz ζ) an freier Luft bei 24° verwitternd, läßt einen Rückstand mit 21.57 % W. DITTE.

ζ) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Diesen Wassergehalt, 31.25 % betragend, zeigt das zwischen −2 und +22° anschießende Salz. Ist es durch rasches Abkühlen der konz. Lsg. auf 0° erhalten, so bildet es feine Nadeln, bei

langsamem Verdunsten bei —1 bis 2° erscheinen schöne durchsichtige Kristalle. Ditte. — **Rhombisch, durch Vorherrschen von ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$ und ∞P (92°45′ und 87°15′) langsäulenförmige Kristalle.** An den Enden der Säulen: P (mit vorderen Endkanten = 123°, seitlichen Endkanten = 119°56′ und Randkanten = 87°30′) und Brachydoma P$\breve{\infty}$. Eine Fläche von P oft bis zum Verschwinden der übrigen ausgedehnt. Rammelsberg (*Pogg.* **90**, 13). **Die Kristalle verwittern rasch an der Luft, beim Erhitzen auf 150 bis 160° verlieren sie 31.25 % oder alles W.** Rammelsberg, Ditte; bei langsamem Verwittern bleiben Nadeln von β). Rammelsberg.

Millon erhielt noch Kristalle mit 6 und 8 Mol. Wasser.

η) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. lösen bei 14°5 7.25 T. $NaJO_3$. Gay-Lussac. 100 T. W. von

0	20	40	60	80	100° lösen
2.52	9.07	14.39	20.88	27.7	33.9 T. $NaJO_3$.

Kremers (*Pogg.* **91**, 5; *J. B.* **1856**, 275). Die gesättigte Lsg. siedet nach Kremers (*Pogg.* **97**, 19; *J. B.* **1856**, 274) bei 102°, nach Ditte bei 105°. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g $NaJO_3$ in 100 g W. 0.153; molekulare: 30.3. Raoult (*Compt. rend.* **98**, (1884) 509).

c) *Saures jodsaures Natrium.* — Fügt man zu der Lsg. von Dreifach-Chlorjod zuerst $NaJO_3$, dann A., so fällt nach Serullas (*Ann. Chim. Phys.* **45**, 59) zweifach-jods. Natrium nieder, welches sich beim Umkristallisieren in neutrales Salz und freie Säure zersetzt. Rammelsberg (*Pogg.* **44**, 545) erhielt auch aus stark jodsaurer Lsg. nur neutrales Salz; auch Ditte vermochte weder aus jodsaurer noch aus salpeters. oder schwefels. Lsg. ein saures Natriumsalz zu erhalten. Gegen Penny (*Ann.* **37**, 203) welcher aus salpeters. Lsg. ein 2-fach- und 3-fach-jods. Salz erhielt. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, 418) bezeichnet die sauren Natriumsalze der Jodsäure als sehr leicht lösliche, weiße, gummiartige Massen. — Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 337) konnte zwar Bijodat nicht erhalten, wohl aber Trijodat, als er eine größere Menge einer Lsg. von 4 Mol HJO_3 und 1 Mol Na freiwillig verdunsten ließ. Kreideweiße, äußerst feine Partikelchen, deutlich kristallinisch, vierseitige, wahrscheinlich quadratische Tafeln. Sll., nicht hygroskopisch. Leitfähigkeit: Walden (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49).

			Blomstrand.
Na_2O	62	5.54	6.02
$6J$	764	68.21	68.31
$15O$	240	21.43	21.51
$3H_2O$	54	4.82	5.61
$Na_2O,3J_2O_5,3H_2O$	1120	100.00	101.45

F. *Chlornatrium mit jods. Natrium.* — a) $NaCl,NaJO_3,4H_2O$. — Man kocht die Lsg. von $NaJO_3$ in HCl, so lange noch Chlor entweicht und verdunstet die orangerote Flüssigkeit über konz. H_2SO_4. — Große durchsichtige gestreifte schwachgelbe Kristalle, die ihr W. unter 170° verlieren. Ditte (*Thèses sur l'acide jodique.* Paris **1870**, 59).

			Ditte.
NaCl	58.5	17.66	17.55
$NaJO_3$	197.9	60.26	60.26
$4H_2O$	72	22.08	22.11
$NaCl,NaJO_3,4H_2O$	328.4	100.00	99.92

b) $3NaCl,2NaJO_3,18H_2O$. — Kristallisiert aus der mit überschüssigem NaCl versetzten Lsg. von $NaJO_3$. Bereitet man aus Chlorjod und Na_2CO_3 Natriumjodat, so schießt dieses beim Abdampfen zuerst rein an, dann bei einer höheren Temp. und Konz. in Verbindung mit NaCl. — Fügt man zu der Lsg. von $NaJO_3$ ziemlich viel NaOH und leitet Chlor durch, bis kein $NaJO_4$ mehr niederfällt, so kristallisiert aus der abgegossenen Flüssigkeit zuerst diese Verbindung, dann ein Gemenge von NaCl und $NaClO_3$. —

Luftbeständige durchsichtige glasglänzende, sehr schöne und große flächenreiche Kristalle des triklinen Systems von wechselndem, meist tafelartigem Habitus durch Vorherrschen von 0P. — Fig. 26 a, b u. c. Umschlossen von P' (o), 'P (m), P, (d), ,P (h), $^1/_2$'P (v), 2P,2 (n), ∞P' (p), ∞'P (t), ,P'$\breve{\infty}$ (q), 'P,$\breve{\infty}$ (k), 'P'$\bar{\infty}$ (r), ,P,$\bar{\infty}$ (g), ∞P$\bar{\infty}$ (a), ∞P$\breve{\infty}$ (b), 0P (c). — Gemessen a : b = *97°16'; b : c = *104°0; a : c = *100°36'; q : c = *141°15'; r : a = *137°52'; p : p an Achse c = 82°18'; p : a = 135°12'; t : a = 126°54'; p : b = 142°4'; t : b = 135°46'; p : c = 106°37'; t : c = 86°5'; q : k an Achse b = 91°42'; k : c = 126°45'; q : b = 142°42'; k : b = 129°18'; q : a = 101°25'; k : a = 92°30'; r : o = 142°43'; g : c = 133°15'; g : a = 126°15'; r : b = 104°10'; o : c = 135°40'; o : p = 151°18'; o : q = 153°25'; o : r = 149°40'; m : a = 127°20'; m : c = 124°35'; m : t = 140°35'; m : k = 145°0'; h : c = 130°42'; h : t = 143°30'; h : g = 141°45'; d : c = 112°25'; d : p = 140°44'; d : k = 143°22'; v : a = 119° ungef.; v : c = 146°; v : m = 158°40'; n : k = 113°25'; n : d = 160°7'. — Häufig Zwillingsverwachsungen nach 0P. — Die Kristalle werden beim Erhitzen undurchsichtig, verlieren ihr W. und schmelzen zur klaren Flüssigkeit, welche Sauerstoff mit Jod entwickelt und einen alkalischen Rückstand läßt. Kaltes W. entzieht den Kristallen NaCl und verwandelt sie in ein undurchsichtiges Haufwerk von Nadeln von $NaJO_3,2H_2O$. Rammelsberg (*Pogg.* **44**, 548; *Berzel. J. B.* **19**, 237; *Pogg.* **115**, 584; *J. B.* **1861**, 172).

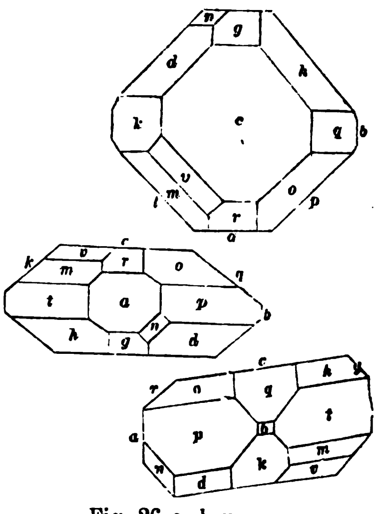


Fig. 26 a, b u. c.

			Rammelsberg. früher.	später.
5Na	115.2	15.71	16.15	15.57
3Cl	106.4	14.52	15.84	14.34
2J	253.7	34.59	31.55	34.65
6O	96	13.08		
$9H_2O$	162	22.10	24.26	
$3NaCl,2NaJO_3,9H_2O$	733.3	100.00		

Früher gab Rammelsberg die Formel $2NaCl,NaJO_3,6H_2O$.

G. *Bromnatrium und jodsaures Natrium.* $2NaBr,Na_2O,J_2O_5,18H_2O$. — Durch Auflösen von $NaJO_3$ in einer konz. heißen Lsg. von NaBr. — Kristallisiert in Gruppen äußerst dünner, farbloser und durchsichtiger sechsseitiger Blättchen, die scheinbar rhomboedrische Kombinationen sind. Ll. in W.; gibt beim Erhitzen viel W. ab, schmilzt, entwickelt Sauerstoff und etwas Joddampf, und hinterläßt einen Rückstand von NaJ und NaBr. Etwa $^2/_3$ des Wassers entweichen beim Stehen über H_2SO_4. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1862**, 137; *J. B.* **1862**, 114).

H. *Jodnatrium mit jodsaurem Natrium.* — Man löst in kalter, nicht zu starkem NaOH (oder in verd. Na_2CO_3, Penny) Jod bis zur anfangenden Bräunung und läßt die Lsg. in der Kälte (bei 25 bis 30°, Ditte) an der Luft zum Kristallisieren verdunsten. Mitscherlich (*Pogg.* **11**, 162; **17**, 481). Zuerst entstehen Säulen von $NaJO_3$, welche sich dann lösen und durch Kristalle dieser Verbindung ersetzt werden. Auch beim Zusammenstellen von $NaJO_3$ mit überschüssiger konz. Lsg. von NaJ bilden sich (besonders bei Gegenwart von NaOH, Kraut.) in einigen Tagen dieselben Kristalle. Penny (*Ann.* **37**, 202). — Sechsseitige Säulen mit Endfläche, welche optisch einachsig und bei niedriger Temp. beständig sind. Mitscherlich. Hexagonale tafelförmige Kristalle mit ausgedehnter Basis 0R (P) und flächen ∞R. Zwischen beiden Flächen beobachtete I $^2/_5$R, $^4/_5$R, R, $^6/_5$R, $^8/_5$R, 4 R und die inversen Rh —2R. Gemessen ist: P : $^2/_5$R = 128°0'; P : $^4/_5$R = = 111°30'; P : $^8/_5$R = 106°24'; P : 4R = 96°38'; 1

59°30′; P : —$^6/_5$R = 68°30′; P : —2R = 77°0′. MARIGNAC. RAMMELSBERG bestätigt MARIGNAC's Messungen. — EAKLE (*Z. Krist.* 26, 582) maß außerdem noch: (0001) : $(20\bar{2}1)$ = 78°49′, $(10\bar{1}1)$: $(01\bar{1}1)$ = 55°32′, $(10\bar{1}1)$: $(\bar{1}101)$ = 107°18′, $(10\bar{1}1)$: $(20\bar{2}1)$ = 10°22′, $(20\bar{2}3)$: $(20\bar{2}1)$ = 19°29′, $(20\bar{2}1)$: $(02\bar{2}1)$ = 58°44′. Vollkommene Spaltbarkeit nach (0001), starke Doppelbrechung, negativ. — Die Kristalle verwittern an der Luft, PENNY, DITTE (*Thèses sur l'acide jodique*, Paris 1870, 58), sie verlieren bei 100° alles W., MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 12, 68; *J. B.* 1857, 124), dann entweicht Sauerstoff mit einer Spur Jod. PENNY. Sie reagieren neutral und werden durch h. W. oder durch kalten A. in NaJ und $NaJO_3$ zerlegt. Aus der wssr. Lsg. fällen H_2SO_4 und HNO_3 Jod und Jodsäure; HCl verhält sich ebenso, aber löst im Ueberschuß angewandt das Jod wieder auf, indem sie mit ihm und mit der HJO_3 Chlorjod bildet. MITSCHERLICH.

	a)		MITSCHERLICH.
NaJ	149.9	28.4	29.2
$NaJO_3$	197.9	37.5	37.1
$10H_2O$	180	34.1	
$NaJ,NaJO_3,10H_2O$	527.8	100.0	

	b)		DITTE.	c)
NaJ	149.9	30.49	31.07	37.31
$NaJO_3$	197.9	40.25	40.30	32.84
$8H_2O$	144	29.26	28.86	29.85
$NaJ,NaJO_3,8H_2O$	491.8	100.00	100.23	100.00

	Oder c)		MARIGNAC.	RAMMELSBERG.
5Na	115.2	9.59	9.28 bis 9.59	9.71
5J	634.3	52.59	52.27 „ 53.34	52.58
6O	96	7.96	7.93 „ 8.27	
$20H_2O$	360	29.86	22.02 „ 30.00	
$3NaJ,2NaJO_3,20H_2O$	1205.5	100.00		

Nach MITSCHERLICH $NaJ,NaJO_3,10H_2O = Na_2O,J_2O_2,10H_2O$, daher *jodigsaures Natron* früherer Auflagen dies. Handb. S. auch Bd. I, Jodige Säure. MITSCHERLICH trennte NaJ und $NaJO_3$ durch A., also nach einer wenig genauen Methode, doch scheint auch DITTE's Analyse für die Existenz eines aus gleichen Molekülen der einfachen Salze bestehenden Doppelsalzes zu sprechen. MARIGNAC's Formel (c) wird auch von RAMMELSBERG (*Pogg.* 125, 147; *J. B.* 1865, 166) angenommen, die von PENNY enthält 1 Mol. H_2O weniger.

I. *Ueberjodsaures Natrium.* — (Wegen der Nomenklatur s. d. Bd. S. 128). **a)** *Orthohyperjodsaures?* Na_5JO_6. — Läßt sich in dem bei schwachem Glühen von jodsaurem oder dimesohyperjods. Natrium bleibenden Rückstande annehmen. S. Bd. I, Ueberjodsäure und Bd. II, S. 376.

b) *Mesohyperjodsaures.* α) $2(3Na_2O,J_2O_7),5H_2O$. — Wird durch Zusatz von metahyperjods. Natrium zu heißer NaOH erhalten. Kleine sechsseitige Tafeln, welche wegen Aufnahme von Kohlensäure bei Luftabschluß ausgewaschen werden müssen. Verliert sein Wasser erst bei 180°. K. IHRE (*Om Öfverjodsyr. Mättningkap.*, Oerebro 1869).

			IHRE.
$6Na_2O$	372.5	31.20	31.18
4J	507.4	42.49	42.22
14O	224	18.78	18.81
$5H_2O$	90	7.53	7.67
$2(3Na_2O,J_2O_7)5H_2O$	1193.9	100.00	99.88

$3Na_2O$	186.3	31.69
2J	253.7	43.14
7O	112	19.05
$2H_2O$	36	6.12
$3Na_2O,J_2O_7,2H_2O$	588	100.00

IHRE gibt die erstere Formel.

β) $3Na_2O,J_2O_7,2H_2O$. — Entsteht bei der Darstellung von Dimesohyperjodsaurem Natrium, neben diesem, wenn die Lösung beim Siedepunkt konzentriert ist. Ist in W. schwerer löslich als dieses und wird davon durch 30stündiges Waschen mit wenig W. getrennt. Weißer, körniger Nd. KIMMINS (*J. Chem. Soc.* 51, (1887) 357).

		KIMMINS.
Na	23.46	23.66
J	43.19	42.47

c) *Metahyperjodsaures.* $NaJO_4$. — Aus dimesohyperjodsaurem Natrium durch Auflösen in wäßriger Ueberjodsäure und Kristallisieren. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. —

α) Wasserfreies. — Farblose, durchsichtige, luftbeständige Kristalle des tetragonalen Systems, welche isomorph mit dem NH_4-, Li- und Ag-Salz sind. Kombinationen von P und ∞P; von letzterem sind oft vier in einer Zone liegende Flächen stärker ausgedehnt. P = 99°30' (Polkante), 132°4' (Mittelkante); P∞ = 106°28' (Polkante), 115°40' (Mittelkante); P : P∞ = *139°45'. Reagiert sauer. Verliert bei 190° kaum an Gewicht, verwandelt sich bei 300° in Jodat, beim Glühen hinterbleibt NaJ. Löst sich leicht in Wasser. Magnus u. Ammermüller. Rammelsberg (*Pogg.* **134**, 373; *J. B.* **1868**, 163).

			Rammesberg.	Magnus u. Ammermüller.
Na	23	10.77	10.76	71.95
J	126.8	59.28	57.7—58.4	
4 O	64	29.94		28.75
$NaJO_4$	213.8	100.00		100.70

β) Mit 2 Mol. H_2O. — Von Langlois (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 259; *J. B.* **1852**, 345) und Lautsch (*J. prakt. Chem.* **100**, 65; *J. B.* **1867**, 162); von ersterem bei 50 bis 60° aus saurer Lsg. erhaltene Kristalle, verloren bei 140 bis 150° 14.47 bis 14.51 % W. und hinterließen beim Glühen 60.18 bis 62.8 % NaJ. Lll. in W. und von saurer Reaktion.

			Langlois.	Lautsch.
NaJ	149.9	60.00		
4 O	64	25.60	22.73	25.31
$2H_2O$	36	14.40	14.47	14.51
$NaJO_4,2H_2O$	249.9	100.00		

Langlois' Salz war mehrere Tage über H_2SO_4 aufbewahrt.

γ) Mit 3 Mol. H_2O. — Aus der Lsg. des dimesohyperjods. Natriums in HNO_3 scheiden sich beim Verdunsten sehr schöne glänzende, harte, durchsichtige oder durchscheinende Kristalle aus. — Hexagonal und zwar tetartoedrisch, zugleich hemimorph. Rammelsberg (*Handbuch der krist. Chemie*, Berlin 1855, 148) erkannte die Tetartoedrie noch nicht. Er unterschied zwei Typen. Beide haben das gemeinsam, daß das aufgewachsene Ende der Kristalle durch Rhomboeder gebildet ist, während das freie Ende mit dem basischen Pinakoide endet. Beim ersten Typus herrscht unten das Rhomboeder R vor, dessen Kanten durch $-{}^1/_2$R abgestumpft werden; mit letzterem bildet —2 R horizontale Kanten. Oben dehnt sich das basische Pinakoid so weit aus, daß R und —2 R als schmale Abstumpfungsflächen erscheinen. Die Mittelkanten von R werden durch das Deuteroprisma ∞P2 abgestumpft. — Beim zweiten Typus herrscht unten —2 R, und die anderen Flächen sind untergeordnet. R (Polkante) = 94°28'; $-{}^1/_2$R = 124°54'; —2R = 72°44'; 0R : R = 128°22'; 0R : $-{}^1/_2$ = 147°44'; 0R : —2 R = 111°36. ∞P2 : R = 132°46'. Nachdem Ulrich die Zirkularpolarisation der Substanz entdeckt hatte, fand Groth (*Pogg.* **137**, 436) auch tetartoedrische Flächen, welche wie beim Quarz jene Erscheinung bedingen. Selten erscheint, die Polkanten des Hauptrhomboeders schief abstumpfend und zur *Linken* desselben liegend, die Viertelpyramide $\frac{{}^2/_3P2}{4}$, mit R einen Winkel von 154°22' bildend; häufiger in derselben Zone, bald links, bald rechts liegend, und dadurch verschiedene Zirkularpolarisation bewirkend, ein Trapezoeder, mit $-{}^1/_2$R 174° machend, also wahrscheinlich $\frac{{}^8/_{15}P^8/_7}{4}$; ferner, nicht in der Zone von R : R liegend, aber mit $-{}^1/_2$R und ∞R eine Zone bildend, das Trapezoeder $\frac{{}^3/_4P^3/_2}{4}$, welches mit R 148°54' bildet. Beide Trapezoeder sind zweiter Ordnung, d. h. Hälften von einem Skalenoeder, dem das Rhomboeder —R zugrunde liegt. Groth fand, daß rechtsdrehende Kristalle linke Trapezoeder und umgekehrt besitzen. Messungen von Eakle gaben folgende Werte: (100) : (100) = *85°34', (111) : (100) = 51°39', $(11\bar{1})$: (110) = 32°18', (111) : $(11\bar{1})$ = 68°25', (100) : $(11\bar{1})$ = 53°41', (100) : (211) = 34°14' (100) : (801) = 7°5', (100) : (201) = 25°30', (100) : $(83\bar{1})$ = 21°54', $(11\bar{1})$: $(1\bar{1}1)$ = 107°18', $(11\bar{1})$: (001) = 120°7', $(11\bar{1})$: $(83\bar{1})$ — [illegible] $(1\bar{1}\bar{1})$ = 29°32', $(1\bar{3}\bar{1})$: $(0\bar{1}0)$ = 24°15', $(83\bar{1})$: $(0\bar{1}0)$ = 64°39', (10[illegible] [illegible]) = 27°37', $(10\bar{2})$: $(1\bar{1}\bar{1})$ = 39°25'. Zwillinge häufig [illegible] für 1 mm für die Linie

C [illegible]
19.4° ; [illegible]

Aetzfiguren vgl. Eakle (*Z. Kr* [illegible]

großer Ueberschuß von $NaNO_3$, so kristallisiert die linksdrehende Modifikation in überwiegender Menge. EAKLE (*Z. Kryst.* **26**, 562). Gibt isomorphe Mischungen mit NH_4JO_4. EAKLE. — Reagiert sauer. Verwittert an der Luft und verliert sein W. rasch und vollständig über H_2SO_4; bei 200° beträgt der Wasserverlust der Kristalle 18.68 %, bei 300° sind durch Umwandlung in $NaJO_3$ 24.97 bis 26.9 % W. und Sauerstoff fortgegangen (Rechn. 26.12); der Rückstand ist neutral und frei von NaJ. RAMMELSBERG (*Pogg.* **134**, 373; **137**, 308; *J. B.* **1868**, 163; **1869**, 222). Die wssr. Lsg. wird an der Luft rötlich und enthält dann $NaJO_3$. IHRE. Reagiert mit NaJ in der Kälte nach: $3NaJO_4 + 2NaJ + 3H_2O = NaJO_3 + 2Na_2H_3JO_6 + J_2$. Sekundär erfolgt dann Reaktion nach: $2Na_2H_3JO_6 + 2J = 3NaJO_3 + NaJ + 3H_2O$. PÉCHARD (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1705).

			RAMMELSBERG.	IHRE.
Na	23	8.60	8.68	8.74
J	126.8	47.35	47.11	47.10
4O	64	23.90		23.94
$3H_2O$	54	20.15	20.19	20.16
$NaJO_4,3H_2O$	267.8	100.00		99.94

c) *Dimesohyperjodsaures.* — α) $2Na_2O,J_2O_7,3H_2O$. — Durch Einleiten von Chlor in eine Lsg. von gleichen Teilen NaOH und $NaJO_3$ wird stets dieses Salz erhalten; bei Siedhitze und konz. Lsg. bewirkt jede Blase Chlor Abscheidung des wasserhaltigen Salzes. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. LANGLOIS. LAUTSCH (*J. prakt. Chem.* **100**, 65; *J. B.* **1867**, 162) versetzt in W. verteiltes Jod mit konz. NaOH, leitet in die dunkelrote, mit W. verdünnte Flüssigkeit Chlor, löst das sich abscheidende Jod durch NaOH und leitet wieder Chlor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, worauf bei einigem Verdunsten das Salz kristallisiert. ROQUES u. GERNGROSS (*J. Pharm. Chem.* [6] **16**, (1902) 120) verwenden statt Cl Hypochloritlsg. — Wird auch aus der Lsg. des metahyperjods. Natriums durch NaOH gefällt. RAMMELSBERG. — Man mischt 4 T. Jod und 10 T. Na_2O_2 zusammen und erhitzt im Porzellantiegel, bis die M. an einer Stelle ins Glühen gerät, welches sich dann nach Fortnahme der Flamme von selbst ohne Entwicklung von Joddämpfen durch die ganze M. fortsetzt. Das lockere, weiße Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit W. von gleichzeitig gebildetem Jodid und Jodat befreit. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 222). Entsteht auch durch Glühen von Na_2O_2 mit NaJ, doch ist das Innehalten der richtigen Temp. hier schwierig. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* 232, (1894) 222). — Verliert sein W. nicht neben Schwefelsäure, bei 185° gehen 1.92 %, bei 220° 9.96 bis 11.51 % (3 Mol. = 9.93) fort, bei 270° entweicht auch Sauerstoff, wodurch jodsaures Salz gebildet wird. RAMMELSBERG. Bei stärkerem Erhitzen sintert es unter abermaliger Sauerstoffentwicklung zusammen, schmilzt und hinterläßt [wobei im ganzen 10.26 % H_2O und 17.89 O, MAGNUS u. AMMERMÜLLER, 27.16 H_2O und O, LANGLOIS, 10.35 H_2O und 17.02 O, LAUTSCH (Rechn. 9.93 und 17.65) entweichen,] den (72.02 bis 74.0 %, RAMMELSBERG, betragenden) Rückstand $Na_4J_2O_3$ (vgl. S. 376). Bei heftigem Glühen entweichen noch 4.77 % Sauerstoff (Rechn. 5.88), so daß 67.08 %, MAGNUS u. AMMERMÜLLER (Rechn. 66.54), eines Gemisches von 2 Mol. NaJ und 1 Mol. Na_2O bleiben. — Verhält sich gegen Chlor, Jod und KJ wie das entsprechende Kaliumsalz (S. 128). — Löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in h. W., MAGNUS u. AMMERMÜLLER (*Pogg.* **28**, 514), sehr leicht in verd. HNO_3. LANGLOIS. Essigsäure löst nach BENCKISER (*Ann.* **17**, 254) unter Zers. in $NaJO_3$ und Ameisensäure.

			IHRE.	RAMMELSBERG.
$2Na_2O$	124.2	22.83	22.97	
2J	253.7	46.64	46.17	46.28 bis 47.64
7O	112	20.59	20.40	
$3H_2O$	54	9.94	10.00	9.96 „ 11.51
$2Na_2O,J_2O_7,3H_2O$	543.9	100.00	99.54	

β) Mit 4 Mol. H_2O. — Scheidet sich aus der Lsg. des metahyperjods. Natriums auf Zusatz von NH_3 aus. — Nimmt aus der Luft kein CO_2 auf. Verwandelt sich bei 220° in $NaJO_3$. IHRE.

	β)		IHRE.
$2Na_2O$	124.2	22.10	22.01
2J	253.7	45.14	45.23
7O	112	19.94	20.04
$4H_2O$	72	12.82	12.88
$2Na_2O,1J_2O_7,4H_2O$	561.9	100.00	100.16

Ueber Leitfähigkeit von Perjodatlösungen: OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 30); WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 529; **2**. (1888) 49). — Neutralisationswärmen der Perjodate (THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.* I, 297):

NaOH(Lsg.) + $^1/_5H_5JO_6$ + 6.41 Kal.; + $^1/_3H_5JO_6$ + 9.91 Kal.; + $^2/_5H_5JO_6$ + 11.29 Kal.; + $^1/_2H_5JO_6$ + 13.30 Kal.; + $^2/_3H_5JO_6$ + 11.01 Kal.; + $1H_5JO_6$ + 5.15 Kal.

K. Na_2NJ_3. — Man fügt zu einer Lsg. von Natriumamid in flüss. NH_3 in kleinen Portionen und unter Kühlung mit flüss. Luft Jod. RUFF (*Ber.* **33**, (1900) 3028).

L. *Jodschwefelsaures Natrium.* $Na_2SO_3J_2$. — Wird nach S. ZINNO beim Auflösen von Jod in einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$ oder entsprechend dem jodschwefels. Ammonium (Bd. I, 1) erhalten. $Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2SO_3J_2 + S$. Vgl. auch Tetrathionsäure (Bd. I, 1). — Farblose längliche Prismen, welche mit Na_2SO_3 isomorph sind, neutral reagieren, bitter schmecken und 10 Mol. W. enthalten. Verwittert an der Luft und am Lichte und wird unter Austritt von Jod zu Na_2SO_4; beim Erhitzen entweicht Jod und es bleibt ein Gemenge von Na_2S und Na_2SO_4. Ein schwacher galvanischer Strom erzeugt HJ, H_2SO_4 und NaOH; H_2SO_4 entbindet SO_2 und Jod, HNO_3 fällt Jod, HCl setzt die Jodschwefelsäure in Freiheit. Aus der Lsg. von jodschwefels. Natrium fällt Barytwasser einen weißen, in HCl fast unlöslichen Nd.; Bleizucker fällt einen weißen, $Pb(NO_3)_2$ einen gelben, $CuSO_4$ grünweißen, $HgCl_2$ weißen, dann rot werdenden, $Hg(NO_3)_2$ gelblich weißen, $AgNO_3$ schmutzig weißen und $AuCl_3$ dunkelbraunroten Nd. — Die Kristalle lösen sich in 3.64 T. W. von 15°, auch in verd. Alkohol. S. ZINNO (*N. Repert.* **20**, 449; *C.-B.* **1871**, 579). — A. MICHAELIS u. KOETHE (*Ber.* **6**, 999) vermochten diese Angaben nicht zu bestätigen. Als zu einer Lsg. von 2 Mol. Na_2SO_3 etwa 1 At. Jod hinzugesetzt wurde, entwich auch bei starker Abkühlung SO_2, während NaJ und Na_2SO_4 entstanden. Allerdings fällt die Lsg. von wenig Jod in Na_2SO_3 Bleizucker weiß, doch nur, weil PbJ_2 mit dem überschüssigen Na_2SO_3 $PbSO_3$ erzeugt.

M. *Natriumdifluorjodat.* $NaJO_2Fl_2$. — Läßt man eine Lsg. von $NaJO_3$ in HFl verdunsten, so scheidet sich zuerst NaFl, dann das Fluorjodat ab. Dünne, sechsseitige, miteinander verwachsene Täfelchen, dem Kaliumsalz (S. 124) entsprechend. WEINLAND u. LAUENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **20**, 37).

		WEINLAND u. LAUENSTEIN.	
		1.	2.
J	57.69	57.5	57.8
O	14.55	14.9 (a. d. Diff.)	14.8 (a. d. Diff.)
Fl	17.27	16.5	16.6
Na	10.49	11.1	10.8
JO_2Fl_2Na	100.00	100.0	100.0

Natrium und Phosphor.

A. *Phosphornatrium.* — Ein Stückchen Na, welches man mit geglühten und gepulverten phosphorsauren Salzen oder anderen phosphorhaltigen Verbindungen in einem dünnen Glasröhrchen zum Glühen erhitzt, erzeugt Phosphornatrium, an der beim Befeuchten mit W. eintretenden PH_3-Entwicklung zu erkennen. R. BUNSEN (*Ann.* **138**, 292; *J. B.* **1866**, 783). — Nach DAVY bleifarbig, beim Erhitzen an der Luft zu Natriumphosphat verbrennend. Verhält sich nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD wie Phosphorkalium (S. 133). Läßt sich nicht durch direktes Zusammenbringen von P und Na in Porzellangefäßen erhalten, da diese der Hitze nicht widerstehen, auch nicht du[illegible] wirk[illegible] von P auf verkohlten Weinstein oder von Kohle auf Natriu[illegible] — Man fügt zu Steinöl vom Siedep. 120°, we[illegible] d Na und P, bis letzterer beim Erkalten [illegible]
VIGIER (*Bull. soc. chim.* 186[illegible]
1855, 590). — Nach BERLÉ [illegible]

an trockener Luft haltbar, an feuchter rasch zerfallend. Entwickelt mit W. und Säuren PH_3, bildet mit Chlor NaCl und Phosphorchlorid. VIGIER.

a) NaP_3. — Ueber in einer Kältemischung befindlichen roten P und ein Stück Na wird gasförmiges NH_3 geleitet und die entstehende Lsg. im geschlossenen Gefäß einige Tage in Eis aufbewahrt, wobei ihre Farbe über grünlich in die Farbe des Broms übergeht. Sodann filtriert man über Glaswolle, läßt das überschüssige NH_3 bei 0° verdunsten und erhitzt den aus Phosphornatrium-Ammoniak (S. weiter unten), bestehenden Rückstand zur Vertreibung des NH_3 auf 180°. Rotbraune, amorphe M., gibt an feuchter Luft PH_3 ab. — Bei Anwendung eines Ueberschusses von Na entstehen andere Produkte. HUGOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 206).

b) Na_3P. — Durch Erhitzen von PH_2Na. JOANNIS (*Compt. rend.* **119**, (1894) 559).

B. *Phosphorwasserstoffnatrium.* — a) PH_2Na. *„Phosphidure de sodium."* — Man leitet in eine Lsg. von Na in flüssigem NH_3 Phosphorwasserstoff, wobei für je ein Mol. PH_3 ein Atom H frei wird. Gegen Ende der Reaktion schwimmt $NaNH_3$ in braunroten Tröpfchen auf einer Flüssigkeit vom Lichtbrechungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs. Wenn auch diese Tröpfchen verschwunden sind, so erstarrt die Flüssigkeit bei weiterem Abkühlen, nicht jedoch, wenn man durch Erwärmen auf 0° das überschüssige NH_3 entweichen läßt. Vielmehr werden auch bei 0° noch ca. 2.78 Mol. NH_3 zurückgehalten; dieselben entweichen langsam im Vakuum, besser beim Erwärmen auf höchstens 65°, worauf dann PH_2Na als weißer fester Körper zurückbleibt, der stets mit etwas PNa_3 verunreinigt ist. — Zersetzt sich beim Erwärmen nach der Gleichung: $3PH_2K = 2PH_3 + PNa_3$. W. zersetzt unter Entwicklung von PH_3. Bei der Einwirkung von N_2O wird ein diesem gleiches Volum N frei. JOANNIS (*Compt. rend.* **119**, (1894) 557).

			JOANNIS.	
Na	41.07	40.34	40.62	42.09
P	55.36	56.05	55.59	54.62
2H	3.57	3.61	3.79	3.29
PH_2Na	100.00	100.00	100.00	100.70

b) $P_2H_3Na_3$. — Durch Einwirkung von übersch. $NaNH_3$ auf roten Phosphor. Man verdichtet auf rotem P und überschüss. Na gut getrocknetes NH_3, gießt nach einigen Stunden die schwach grünlich gewordene Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mehrfach mit flüss. NH_3, bis sich dasselbe nicht mehr grünlich färbt. — Schwach gelb gefärbte Kristalle, untermischt mit $NaNH_2$, dessen Menge sich aus der mit W. entwickelten Menge H ermitteln läßt. Reagiert mit HCl nach: $Na_3P_2H_3 + 3HCl = 3NaCl + 2PH_3$; mit W. entsteht analog NaOH und PH_3. Gibt beim Erwärmen im Vakuum gegen 100° PH_3 und wenig H, bei 150—200° bereits weniger PH_3, bei 200—300° reinen H. HUGOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1719).

C. *Unterphosphorigsaures Natrium.* NaH_2PO_2,H_2O. — Man zersetzt $Ca(H_2PO_2)_2$ mit Na_2CO_3 und läßt die alkoholische Lsg. im Vakuum verdunsten, wobei perlglänzende, anscheinend rektanguläre Tafeln erhalten werden. H. ROSE. Aus dem Baryumsalz durch Na_2CO_3 oder durch Neutralisieren der wäßrigen Lsg. der Säure mit Na_2CO_3 wird eine Lsg. erhalten, welche über konz. H_2SO_4 zu einer stark effloreszierenden Kristallmasse eintrocknet. RAMMELSBERG. — *Reinigung:* Man setzt zu der Lsg. von 25 g des käufl. Salzes etwa 1 g Baryumhypophosphit, verdünnt auf 50 ccm, versetzt mit 20 ccm A. und filtriert. Noch in Lösung befindliches Baryumsalz wird mit Na_2SO_4 ausgefüllt, zum Filtrat noch 500 ccm A. gesetzt und das CaH_2PO_2 mit Ae. ausgefällt. BOYMOND (*J. Pharm. Trans.* [3] **10**, 408). Darstellung für pharmac. Zwecke: ENGELHARDT (*Zeitschr. Chem.* **1860**, 437), BERLANDT (*Arch. Pharm.* [2] **122**, 239; *C.-B.* **1865**, 1056). — Explodiert heftig beim Erhitzen im Gemisch mit 3 T. $NaNO_3$. CARAZZI (*Gazz. chim. ital.* **16**, 172). Bericht über

Explosionen, welche beim Eindampfen der wssr. Lsg. im Sandbade oder Wasserbade eintraten: MARQUART (*Arch. Pharm.* [2] 95, 284), TROMMSDORFF (*das.* 99, 388). —
Verliert über konz. H_2SO_4 8.06, dann bei 200° noch 6.44 %, im ganzen 14.51 % W. (1 Mol. = 16.98). RAMMELSBERG, bei stärkerem Erhitzen wird leichtentzündliches PH_3 frei, ROSE, wobei sich das Salz aufbläht und zu einem halbgeschmolzenen porösen weißen Gemenge von gleichen Mol. $Na_4P_2O_7$ und $NaPO_3$ wird, 82.57 % (Rechn. 83.64) des entwässerten Salzes betragend. $5NaH_2PO_2 = 2PH_3 + 2H_2 + Na_4P_2O_7 + NaPO_3$. RAMMELSBERG. — Etwas weniger zerfließlich als das Kaliumsalz. H. ROSE. — Neutralisationswärme von H_3PO_2 (Lsg.) + $\frac{1}{2}$ NaOH (Lsg.) = 7.69 Kal; + 1 NaOH = 15.16 Kal.; + 2NaOH = 15.33 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I. 195, 297). — Dissoziationswärme bei 35° —196 cal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 9, 339). — Löst sich auch in abs. A. sehr leicht. DULONG. — Liefert beim Abdampfen mit HNO_3 und Erhitzen 97.78 % $NaPO_3$ (Rechn. 96.32 %). RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 412).

D. *Phosphorigsaures Natrium.* — Das von ZIMMERMANN (*Ber.* 7, 290) angeblich erhaltene basische Natriumphosphit, Na_3PO_3, existiert nicht. AMAT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 403).

a) Na_2HPO_3. α) *Wasserfrei.* — Durch Entwässern von β) über konz. H_2SO_4 oder im Vakuum. Vollständig wasserfrei erst bei 150°. AMAT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 191); PRINZHORN u. KRAUT.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Die Lsg. von Na_2CO_3, mit H_3PO_3 neutralisiert, liefert nach DULONG sll. würfelähnliche Rhomboeder, vgl. auch DUFET (*Bull. soc. franç. min.* **12**, (1889) 466), nach ROSE (*Pogg.* 9, 28) einige Kristalle, die beim Erhitzen H entwickeln, nach WURTZ (*Ann.* 58, 65) einen dicken, zuletzt kristallinisch gestehenden Sirup, welcher an der Luft zerfließt. Das Salz ist $Na_2HPO_3,5H_2O$; es schmilzt bei 53°, AMAT, und verliert unter 300° 5 Mol. Wasser (vgl. auch α). WURTZ. Es bildet bis 5 cm lange glasglänzende Kristalle, welche neben konz. H_2SO_4 verwittern, sich bei 200 bis 250° im Luftstrom unter schwacher Entwicklung von PH_3 zersetzen und dann beim Lösen etwas P abscheiden; ein größerer Teil wird dabei zu Na_2HPO_4 oxydiert. Verliert über konz. H_2SO_4 41.15 % W. (Rechn. 41.66). Das getrocknete Salz enthält 24.49 % P als phosphorige Säure (Rechn. 24.60). PRINZHORN u. KRAUT. — Bildungswärme H_3PO_3 + 2NaOH = Na_2HPO_3 + $2H_2O_{(fest)}$ + 41.6 Kal. Lösungswärme bei 13.5° 4.6 Kal. AMAT. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2HPO_3 in 100 g W.: 0.327°; molekulare: 41.2 RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 510).

b) NaH_2PO_3. α) *Wasserfrei.* — Beim Behandeln des wasserhaltigen Salzes im Vakuum. Lösungswärme bei 13° 0.75 Kal. AMAT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 191). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g W.: 0.307°; molekulare: 32.0. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 510); AMAT.

β) *Mit 2.5 Mol. H_2O.* — Man neutralisiert eine mit Methylorange versetzte Lsg. von H_3PO_3 mit NaOH oder Na_2CO_3, dampft ein und impft mit einem schon vorhandenen Kristall, da die Lsg. leicht Uebersättigung zeigt. Man kann auch das Salz durch Abkühlen auf —23° zum Auskristallisieren bringen. Dampft man bei höherer Temp. bis zur eintretenden Kristallisation ein, so enthält das Salz weniger Kristallwasser. — Entsteht auch, aber in schlechter Ausbeute, neben NaCl, wenn man eine Lsg. von NaOH mit PCl_3 neutralisiert. — Schmp. 42°. Verliert sein sämtliches Kristallwasser bei 100°, im Vakuum, sowie über H_2SO_4. 1 g W [illegible] im Schmp. 1.93 g, bei 10° 0.66 g, bei 0° 0.56 g [illegible] Kal. Bildungswärme H_3PO_3 + N [illegible] —
$NaH_2PO_{3\,fest}$ + 2.5 H_2O_{fest} = [illegible]
rend. **106**, (1888) 1351; 1 [illegible]

(Lsg.) + $^1/_2$ NaOH (Lsg.) = 7.43 Kal.; + 1NaOH = 14.83 Kal.; + 2NaOH = 28.45 Kal.; + 3NaOH = 28.94 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I. 192, 298).

	Berechnet.	AMAT. Gefunden.
P	20.8	21.1
Na_2O	20.8	20.3 20.7
H_2O (Verbrennung mit CuO)	42.3	42.1
$NaPO_3$ (erhalten durch Oxydation)	68.4	67.6 67.8
O (welcher zur Oxydation nötig ist)	10.7	10.6

c) $Na_2HPO_3,2H_3PO_3,{}^1/_2H_2O$. — H_3PO_3, zu $^1/_3$ mit Na_2CO_3 neutralisiert, erzeugt beim Verdunsten im Vakuum sehr schön glänzende Prismen, die an feuchter Luft zerfließen, bei 200° 3.7 % W. ($^1/_2$ Mol. = 3.01 %) verlieren und sich bei 245° unter Entweichen von PH_3 zersetzen. WURTZ.

			WURTZ.
2Na	46	15.86	
7H	7	2.42	2.69
3P	93	32.07	31.38
9O	144	49.65	
$Na_2HPO_3,2(H_3PO_3)$	290	100.00	

Nach WURTZ enthält das Salz $^1/_2$ Mol. Wasser mehr. — Vgl. S. 135.

E. *Pyrophosphorigsaures Natrium.* $Na_2H_2P_2O_5$. — Man erhitzt D. b) β), am besten nachdem man es im Vakuum entwässert hat, auf gegen 160°. Wasserverlust des getrockneten Salzes 8.5 %, (Rechn. 8%). Ll. in W. Die Lsg. unterscheidet sich von der des sauren Natriumphosphits dadurch, daß sie nicht nur gegen Methylorange, sondern auch gegen Phenolphtalein neutral reagiert. Sie ist in der Kälte haltbar, beim Kochen entsteht rasch NaH_2PO_3. AMAT (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1400). Um so haltbarer, je verdünnter die Lsg. ist; läßt sich aus konz. Lsg. dennoch durch Verdunsten auf einem Uhrglase umkristallisieren und bildet dann mikroskopische Kristalle, welche die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Gegenwart von Säuren verringert die Haltbarkeit der Lsg. AMAT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1056). Mathematischer Ausdruck für den Verlauf der Hydrolyse: AMAT (*Compt. rend.* **112**, (1891) 527). Hydrolysierungswärme: $Na_2H_2P_2O_{5fest} + H_2O_{fest} = 2NaH_2PO_{3fest}$ + 6.24 Kal. Lösungswärme bei 13° 0.3 Kal. AMAT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 191).

	Berechnet.	AMAT. Gefunden.
Uebergeführt in Metaphosphat:	107.5	107.4
H_2O durch Oxydation mit CuO:	9.9	9.5
Sauerstoff zur Ueberführung in Phosphat:	16.6	16.8.

F. *Unterphosphorsaures Natrium.* — a) *Neutrales.* α) *Tetranatriumsubphosphat.* $Na_4P_2O_6,10H_2O$. — Löst man ein Mol. Dinatriumsubphosphat (d) in 6 T. kochendem W. und fügt 1 Mol. Na_2CO_3 hinzu, so erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit unter Abscheidung seidenglänzender Nadeln. — Fügt man zu der Lsg. von 1 T. Dinatriumsubphosphat (d) in 50 T. W. rasch einen großen Ueberschuß von konzentrierter Sodalsg., so fällt das neutrale Salz sofort in kleinen, schneeflockenähnlichen Kristallen aus. Fügt man aber nur ein dem Volum des Phosphats gleiches Vol. konz. Sodalösung hinzu, so bleibt die Flüssigkeit klar und scheidet erst bei allmählichem Zusatz von mehr Sodalösung schöne Kristalle ab. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 28).

Unter dem Mikroskop sechsseitige Säulen. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 327). Monosymmetrisch. a : b : c = 2.0435 : 1 : 1.9099). Teils wasserhelle, glänz Kristallnadeln, nach der Symmetrieachse verlängert, teils trübe di Prismen. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 28). Beobachtete Flächen: (001) ($\bar{1}11$), ($\bar{1}12$). Gemessen: (110) : (1$\bar{1}$0) = *100°20'; (001) : (110) = *58°45' *115°0'; ($\bar{2}$01) : (110) = 56°20'; ($\bar{1}$11) : (001) = 78°37'; ($\bar{1}$12) : (001) =

(*Z. Krist.* **3**, (1879) 608). DUFET (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1327; *Bull. soc. minér.* **9**, (1886) 201; *Z. Krist.* **14**, (1888) 275) beobachtete außerdem noch die Flächen (011), $(\bar{1}12)$, (321). Er fand: a : b : c = 1.1718 : 1 : 1.9077. β = 79°44'. (001) : (101) = *50°12'; (101) : (112) = 37°34'; (101) : (321) = 40°47'; (001) : (110) = 83°29'; (001) : (112) = 46°47'; (112) : $(10\bar{1})$ = 82°25' appr.; (112) : (321) = 27°42'. — Spez. Gew. 1.8233. DUFET (*Bull. soc. miner.* **10**, (1887) 616).

Geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung und Verbreitung von etwas Phosphorgeruch in eine undurchsichtige, stellenweise rötlich gefärbte M. über, die bei Auflösen in W. eine trübe, gelblichrote Flüssigkeit gibt. Die Lsg. reagiert alkalisch. Nicht unverändert umkristallisierbar. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 337). Löst sich in 50 T. W. Die kaltgesättigte Lsg. bräunt Curcumapapier stark; konz. Sodalsg. fällt aus ihr das Salz unverändert aus. SALZER. Reagiert gegen Phenolphtalein alkalisch. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1061).

β) *Polymeres?* — Bei der Darstellung des neutralen Salzes bilden sich zuweilen geringe Mengen eines der gleichen Formel entsprechenden fast unlöslichen Natriumsalzes. Die chlorwasserstoffsaure Lsg. wird durch Alkali nicht wieder gefällt. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 30).

b) *Trinatriumsubphosphat.* $Na_3HP_2O_6,9H_2O$. — Man läßt $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 oder 1 Mol. neutrales Salz auf 1 Mol. Dinatriumsubphosphat (d) einwirken. — Lösl. in 22 T. W. mit alkalischer Reaktion. Verwittert nicht. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 30; **211**, (1882) 26).

Wasserhelle, glasglänzende Kristalle, meist tafelförmig, hemimorph. Achsenwinkel groß. Monosymmetrisch. a : b : c = 1.5592 : 1 : 1.5108. β = 77°33'. Beobachtete Flächen: (001), (110), (101), (301), $(10.10.\bar{3})$, $(77\bar{5})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, (023), (043), (031), $(\bar{3}01)$, $(\bar{3}02)$, $(\bar{1}01)$. Gemessen: $(110 : 1\bar{1}0)$ = *113°24'; *(110) : (001) = 83°3'; (301) : (001) = 60°5'; (301) : (111) = 58°38'; (301) : (101) = 22°4'; (101) : (111) = 65°3'; $(10.10.\bar{3})$: (001) = 93°27'; $(10.10.\bar{3})$: $(10.\bar{10}.\bar{3})$ = 114°30'; $(77\bar{5})$: (001) = 105°20'; $(11\bar{1})$: (001) = 112°37' appr. (023) : (001) = 42°41' appr. (043) : (001) = 47°53'; $(03\bar{1})$: (001) = 102°33'; $(\bar{1}11)$: (001) = 65°34'; $(\bar{1}10)$: (001) = 96°42'; $(\bar{1}1\bar{1})$: $(00\bar{1})$ = 55°25'; $(\bar{3}01)$: (001) = 81°18'; $(\bar{3}02)$: (001) = 64°25'; $(\bar{1}01)$: (001) = 50°0'. Berechnet: (023) : (043) = 6°23'; (023) : $(03\bar{1})$ = 61°11'; (043) : $(03\bar{1})$ = 54°50'. HAUSHOFER (*Z. Krist.* **3**, (1879) 605). — DUFET bestimmte das Achsenverhältnis zu 1.5521 : 1 : 1.5096, β zu 77°58'. Er fand noch die Flächen (332), $(\bar{3}31)$, $(\bar{3}34)$, (032) und maß: (101) : $(10\bar{1})$ = *87°52'; (332) : (110) = 19°52'; $(\bar{3}34)$: (001) = 56°58'; (032) : (001) = 65°31'; (101) : (110) = 65°2'; (101) : (332) = 49°28'; (101) : $(33\bar{1})$ = 74°11'; (301) : (110) = 58°19'; (301) : (332) = 50°3'; (301) : $(33\bar{1})$ = 64°18'; (301) : $(\bar{1}11)$ = 102°32' appr.; $(\bar{1}01)$: $(\bar{1}10)$ = 70°20'; $(\bar{1}01)$: $(\bar{1}11)$ = 49°48'; (110) : $(\bar{1}11)$ = 64°58'; (031) : $(\bar{1}11)$ = 49°15'; (110) : $(03\bar{1})$ = 37°46'. — Spez. Gew. 1.7427. DUFET (*Bull. soc. miner.* **10**, (1887) 77).

Verliert bei 100° sein Kristallwasser, verbrennt bei höherer Temp. plötzlich unter Entwicklung von PH_3 mit ruhiger Flamme und hinterläßt eine weiße Schmelze. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 30; *Ann.* **211**, (1882) 26). Färbt Phenolphtalein hellviolett. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1061).

			SALZER.	
$1.5Na_2O$	93	23.8		
$0.5H_2O$	9	2.3		
$2PO_2$	126	32.3	32.2	32.8
$9H_2O$	162	41.6	41.4	41.4
$Na_3HP_2O_6,9H_2O$	390	100.0		

c) *Pentanatriumdisubphosphat.* $Na_5H_3(P_2O_6)_2,20H_2O$. — 2.7 g Soda, (1 Mol.), und 10 g Dinatriumsubphosphat (4 Mol.) werden mit 80 ccm W. so lange gekocht, bis da[illegible] ichen ist. Kristallisiert beim Erkalten in dicht [illegible]feinander g[illegible] efrhombischen Täfelchen, selten in einzelnen [illegible]rebi[illegible] aus, h[illegible] ngt mit Di- oder auch

[illegible] fel [illegible] 1.3638 : 1 : 0.5761. β =

78°38'. Beobachtete Flächen: (001), (100), (010), $(\bar{1}11)$, $(50\bar{1})$, (501), $(\bar{5}51)$, (551), (553). Gemessen: $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$ = *58°38'; (001) : $(\bar{1}11)$ = *37°23'; (001) : (100) = *78°38'; (001) : (501) = 55°26'; (001) : $(\bar{5}01)$ = 74°8'; (001) : $(\bar{5}51)$ = 68°43'; (001) : (553) = 53°32'; (001) : $(\bar{5}51)$ = 79°42'. HAUSHOFER (*Z. Krist.* 7, (1883) 257).

Etwa in 15 T. k. W. löslich, verhält sich beim Erhitzen ähnlich wie das Dinatriumsubphosphat; reagiert nur sehr schwach sauer. Die Lsg. liefert beim Verdunsten meist anfangs Di-, dann Mononatriumsubphosphat. Verwittert sehr leicht. SALZER (*Ann.* 211, (1882) 28).

				SALZER.	
$(Na_3H_3)O_4$	182	22.92			
$2P_2O_4$	252	31.74	31.60	31.90	31.91
$20H_2O$	360	45.34	45.20	45.40	46.80
$Na_3H_3(P_2O_6)_2,20H_2O$	794	100.00			

entwässert.					SALZER.		
$(Na_3H_3)O_4$	182	41.94					
$2P_2O_4$	252	58.06	57.60	58.10	58.36	58.42	58.68
$Na_3H_3(P_2O_6)_2$	434	100.00					

d) *Dinatriumsubphosphat.* $Na_2H_2P_2O_6,6H_2O$. — Man versetzt das durch Zerfließen von Phosphor an mit Wasserdampf gesättigter Luft entstandene sirupöse Säuregemisch mit einer konz. Lsg. von Natriumacetat, bis sich der entstehende Nd. nicht mehr vermehrt, dekantiert, wäscht aus und kristallisiert um. Bei größeren Mengen Säure neutralisiert man die eine Hälfte mit Na_2CO_3 und vermischt sie dann mit der anderen Hälfte, worauf man ev. eindampft. SALZER (*Ann.* 187, (1877) 331). — Man sättigt das vom SALZER angewandte Säuregemisch so lange mit Na_2CO_3, bis es Methylorange rot färbt. JOLY (*Compt. rend.* 101, (1885) 1058).

Monosymmetrisch oft tafelförmig nach (001). HAUSHOFER (*Z. Krist.* 3, (1879) 605); FRESENIUS (*ibid.* 608).

	a : b : c	β
HAUSHOFER	2.0052 : 1 : 2.0568	52°33'
FRESENIUS	2.0115 : 1 : 2.0438	53°10 1/2'.

Beobachtet:	(110)H., FR.	$(\bar{1}12)$H., FR.	$(\bar{1}11)$H., FR.	(001)H., FR.	(111) H.	$(10\bar{1})$ H.	$(\bar{2}01)$H., FR.
Gemessen:	$(1\bar{1}0):(110)$	$(001):(110)$	$(\bar{1}12):(\bar{1}\bar{1}2)$	$(\bar{1}12):(110)$	$(001):(\bar{1}12)$	$(001):(111)$	$(111):(110)$
HAUSHOFER:	*115°43'	*71°8'	*91°11'	55°34'	52°33'	50° appr.	22—23°
FRESENIUS:	*116°19'	*71°34'	—	—	52°42'	48°38'	—

Gemessen:	$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$(10\bar{1}):(001)$	$(\bar{1}11):(001)$	$(\bar{1}11):(\bar{1}10)$	$(\bar{1}11):(\bar{1}12)$	$(001):(00\bar{1})$	$(\bar{2}01):(001)$
HAUSHOFER:	122°30'	115°10'	77°40'	30°24'	24°50'	51°0'	97°2' appr.
FRESENIUS:	—	—	*77°55'	—	—	51°21'	97°38'

Frühere Messung von HAUSHOFER: (*Z. Krist.* 1, (1877) 620), Doppelbrechung positiv, optische Achsenebene die Symmetrieebene. Gemessen auch von RAMMELSBERG, (110) : $(20\bar{1})$ = 62°42' DUFET, $(\bar{1}11):(\bar{1}00)$ = 61°7'; $(\bar{1}12):(\bar{1}01)$ = 54°19'; (110) : $(10\bar{1})$ = 76°0'. — Spez. Gew. 1.8491. DUFET (*Bull. soc. miner.* 10, (1887) 77).

An der Luft bei gewöhnlicher Temp. unveränderlich, konz. H_2SO_4 oder A. machen es durch Wasserentziehung undurchsichtig. Erhitzt man das bei 100° getrocknete Salz allmählich auf 200°, so verändert es sich nicht weiter, bei 250° schmilzt es und zersetzt sich langsam bei Rotglühhitze zu einer teigartigen M., aus welcher brennender PH_3 entweicht und welche schließlich aus Phosphornatrium besteht. Beim Erhitzen im CO_2-Strom entweicht kein PH_3. Erhitzt man das nicht entwässerte Salz gelinde, [illegible] zersetzt es sich unter Spratzen nach: $Na_2H_2P_2O_6 = H_2 + 2NaPO_3$ [illegible] der Wasserstoff verbrennt. — Löst sich in 45 T. k. und 5 T. [illegible] W. auf; die Lsg. reagiert sauer und ist luftbeständig. Leichter in verd. H_2SO_4 lösl., ll. in NH_3, langsam in Na_2CO_3. SALZER [illegible] (1877) 331).

			Salzer.
Na_2O	62	19.74	19.53
2H	2	0.63	1.00
O	16	5.09	—
2P	62	19.74	19.60
4O	64	20.40	—
$6H_2O$	108	34.39	34.55
$Na_2H_2(P_2O_6),6H_2O$	314	100.00	

Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation 4.99 %, Rechn. 5.09.

c) *Mononatriumsubphosphat.* $NaH_3P_2O_6$. — Wird dargestellt wie das analoge Kaliumsalz (S. d. B. S. 137), ist jedoch noch viel schwerer von beigemengtem Dinatriumsubphosphat zu trennen als dies. Die kaum ein mm langen, feinen Nädelchen müssen mit der Lupe ausgesucht werden.

Monosymmetrisch, meist dünn tafelförmig. a : b : c = 2.0023 : 1 : 1.0907. β = 82°41'. Beobachtete Flächen: (001), (301), (30$\bar{1}$), (331), (33$\bar{1}$), (111), (11$\bar{1}$). Gemessen: (001) : ($\bar{1}$01) = *63°58'; (101) : (10$\bar{1}$) = *62°44'; (33$\bar{1}$) : (30$\bar{1}$) = *60°56'; (33$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = 77°56'; (331) : (001) = 70°33'; (331) : (101) = 58°27'; (331) : ($\bar{3}$31) = 116°10' (ber.); ($\bar{1}$11) : (001) = 52°55'; (111) : (001) = 47°42'. Haushofer (*Z. Krist.* **6**, (1882) 119).

Kann durch rasches Schütteln mit wenig W. oder durch Erwärmen mit seinem gleichen Gewicht W. gelöst werden, beim Erkalten scheidet sich aber fast nur Dinatriumsubphosphat aus. Verliert bei gelinder Wärme unter Schmelzen sein Kristallwasser und geht bei stärkerem Erhitzen unter lebhaftem Spratzen und Verbrennen des entweichenden Wasserstoffs in ein Zersetzungsprodukt über, welches dem des analogen Kaliumsalzes ähnlich ist. Salzer (*Ann.* **211**, (1882) 27).

			Salzer.
$(NaH_3)O_2$	58	26.37	
P_2O_4	126	57.27	57.27
$2H_2O$	36	16.36	17.33
$NaH_3P_2O_6,2H_2O$	220	100.00	

	entwässert.		Salzer.
$(NaH_3)O_2$	58	31.52	
P_2O_4	126	68.48	69.27
$NaH_3P_2O_6$	184	100.00	

G. *Orthophosphorsaures Natrium.* Na_3PO_4. a) *Trinatriumphosphat.* Na_3PO_4. α) *Wasserfrei.* — Von Thomsen (*Ann. Phil.* **26**, 381; *Pogg.* **6**, 80) als phosphorkohlens. Natrium beschrieben. — 1. α) 2 Mol. Na_2HPO_4 mit überschüssigem Na_2CO_3 geglüht, treiben durch Bildung dieses Salzes 1 Mol. CO_2 aus. Mitscherlich. — β) Auch $Na_4P_2O_7$ (und $NaPO_3$) geht beim Glühen mit NaOH oder Soda oder beim Abdampfen der gemischten Lsgg., nicht bei mehrstündigem Kochen mit NaOH, in dieses Salz über. Graham. — γ) Entsteht beim Glühen von H_3PO_4 mit überschüssigem Na_2CO_3 oder beim Vermischen mit NaOH. Graham. — 2. Fabrikmäßige Darstellung. — α) Tricalciumphosphat wird mit H_2SO_4 zersetzt, die H_3PO_4 mit Na_2CO_3 in Dinatriumphosphat verwandelt und dies mit NaOH abgesättigt. Eigelberner (*Amer. J. Pharm.* **74**, 596). — β) Aus Thomasschlacken wird Eisenphosphat dargestellt und dieses mit Na_2S unter 5—6 Atm. Druck umgesetzt. Drevermann (*Dingl.* **244**, 228). Oder es wird beim Thomasprozeß von vornherein statt des Kalks calcinierte Soda zugesetzt. Blum (*C.-B.* **1885**, 576, 927). Twynam (*Dingl.* **263**, 584). — γ) Man glüht ein pulverförmiges Gemisch von natürlichen unlöslichen Phosphaten, Na_2SO_4 und Kohle, und trennt das entstandene Natriumphosphat von dem Sulfid usw. durch Alkohol. Hélouis u. Rychonnet (*Französ. Pat.* 210804) oder durch Eindampfen [illegible] kristallisieren. Holverscheit (*D. R.-P.* 82460). Auch kann m[illegible]umphosphat direkt mit einer Lsg. von stark überschüssigem Na[illegible]ck erhitzen. Hol[illegible]scheit. —

δ) Man schmilzt ein inniges Gemisch von $FePO_4$, Soda und Kohle in besonders konstruierten Retorten, aus welchen das geschmolzene Reaktionsprodukt in Auslauge- und Klärgefäße fließt, und durch den im Apparat herrschenden Dampfdruck filtriert wird. SCHWARZ (*D. R.-P.* 47044.) — Durch Glühen des krist. Salzes erhält man eine M., welche bei starker Glühhitze nicht schmilzt, aber dabei Glas angreift. GRAHAM. Sie leitet auch glühend den galvanischen Strom nicht. P. BURKHARD (*Jenaer Ztschr.* 5, 393; *Ztschr. Chem.* [2] **6**, 212). Sie schmilzt, wenn sie aus dem wasserhaltigen Salze *γ*), sie sintert stark zusammen, wenn sie aus *δ*) erhalten ist. RAMMELSBERG. — Spez. Gew. der erstarrten Schmelze 2.5111, CLARKE (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 281). — Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g W, 0.298; molekulare: 48.9. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 511). — Unl. in CS_2. ARCTOWSKY (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 255).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. von 100 g des gewöhnlichen Natriumphosphats in 100 g NaOH. HALL (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 94); vgl. auch BAKER (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 353).

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Das beim Eindampfen von Aetznatronlaugen in Fabriken anschießende Natriumkarbonat enthält zuweilen kleine gelbe oder rote Kristalle eingemengt, welche Natriumkarbonat, -hyposulfit, -silikat, -phosphat und -vanadat sowie NaCl enthalten und welche, in W. gelöst, in der Kälte dieses Salz auskristallisieren lassen. — Farblose durchsichtige Oktaeder des tesseralen Systems, einfach lichtbrechend, luftbeständig und von stark alkalischer Reaktion. Sie schmelzen bei 100° in ihrem Kristallwasser, verlieren bei 110° 48.71 % W., den Rest von 2.46 % erst beim Glühen oder doch über 150°. Durch Umkristallisieren aus W. an CO_2-haltiger Luft entsteht Na_2HPO_4 und Na_2CO_3. RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* **94**, 237; *J. B.* **1864**, 185).

			RAMMELSBERG.
$3Na_2O$	186.3	27.05	28.12
P_2O_5	142	20.64	20.46
$20H_2O$	360	52.31	51.17
$Na_3PO_4,10H_2O$	688.3	100.00	99.65

Enthielt Spuren Vanadin. RAMMELSBERG.

δ) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Man versetzt eine konz. Lsg. von Na_2HPO_4 mit wenigstens einen halben Mol. NaOH, engt ein und läßt erkalten, wobei das Salz fast ganz auskristallisiert, so daß in der Mutterlauge fast nur das überschüssige NaOH bleibt. Durch Umkristallisieren aus 2 T. h. W. zu reinigen. GRAHAM. — Sechsseitige Säulen mit gerader Endfläche, (entweder des rhombischen oder) des hexagonalen Systems. 119°55′ bis 121°30′, oft nahe 120°. RAMMELSBERG. GRAHAM. Hexagonal. (10$\bar{1}$0), (0001). DUFET (*Bull. soc. minér.* **10**, (1877) 77; *Z. Krist.* **14**, (1888) 610). — Ueber Refraktionsindex: BAKER (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 353). — Spez. Gew. 1.6445 DUFET 1.618. SCHIFF (*Ann.* **112**, 88; *J. B.* **1859**, 15). Im trocknen Zustande luftbeständig. GRAHAM. Von kühlendem, alkalischem Geschmack. THOMSON. Die Kristalle schmelzen bei 76.7° GRAHAM; bei 73.3° RICHARDS u. CHURCHILL (*Z. physik. Chem.* 28, (1899) 313); sie verlieren beim Glühen bei Luftabschluß 55.19 % W., der Rest läßt sich erst durch Pulvern und nochmaliges Glühen, vollständig und leicht durch Glühen mit PbO oder mit $NaPO_3$ austreiben. GRAHAM. Sie halten bei 100° 5.2 % oder 1 Mol. W. (Rechn. [illegible] verlieren dieses auch bei 200° nicht ganz und nehmen es bei[illegible] mit W. unter Erhitzung wieder auf. GERHARDT (*J. Phar*[illegible] *J. B.* **1847** u. **1848**, 338). Das in W. gelöste Salz geht du[illegible] von CO_2 in Dinatriumphosphat und in Na_2CO_3 über, auch a[illegible] Säuren entziehen 1/3 des Natriums. GRAH[illegible] Kochen mit Schwefelblumen nach $6Na_3P$[illegible]

$Na_2S_2O_3 + 6Na_2HPO_4$. Die Reaktion schreitet vorwärts bis zur Bildung von Natriumsesquiphosphat (vgl. S. 394). FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1051). — Das kristallisierte Salz verschluckt SO_2 rasch und vollständig unter starker Erhitzung und zerfließt zu einem dicken Sirup, aus dem beim Erkalten $NaHSO_3$ auskristallisiert. Aus der Mutterlauge scheidet A. ein Oel von 1.6156 spez. Gew. aus, welches Mononatriumphosphat enthält, während der A. $NaHSO_3$ aufnimmt. Setzt man den Kristallen $^1/_{10}$ Wasser zu, so erscheinen in der Ruhe statt der Kristalle zwei Schichten, eine untere, saures phosphors., eine obere, saures schwefligsaures Salz enthaltend. Die kalte wie die h. Lsg. des Trinatriumphosphates nimmt, ebensoviel SO_2 auf, wie das in ihr enthaltene NaOH für sich tun würde, beim Kochen entweicht langsam ein Teil der schwefligen Säure, doch bleibt auf 1 Mol. P_2O_5, mehr als 1 Mol. SO_2 zurück. GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 132). — Es entwickelt aus NH_4NO_3 Ammoniak. Bei seiner Fällung durch überschüssiges $AgNO_3$ entstehen Ag_3PO_4 und ein neutrales Filtrat. 100 T. W. von 15.5° lösen 19.6 T. der Kristalle. GRAHAM.

			GRAHAM.
$3Na_2O$	186.3	24.50	24.70
P_2O_5	142	18.67	18.60
$24H_2O$	432	56.83	56.03
$Na_3PO_4,12H_2O$	760.3	100.00	99.33

ε) *Wässrige Lösung.* — Das spez. Gew. der wssr. Lsg. beträgt bei 15° und einem Gehalt von

5	10	15	20% $Na_3PO_4,12H_2O$
1.0218	1.0445	1.0681	1.0925

H. SCHIFF (*Ann.* **113**, 197; *J. B.* **1859**, 41). Optische Refraktion der verd. Lsg.: $\mu = 0.392$; Molekularrefraktion: $(\mu \cdot M) = 64.3$. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, 41). — In Lsg. fast vollständig hydrolysiert in NaOH und Na_2HPO_4. SHIELDS (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 176); VAN BEMMELEN (*Ber.* **12**, (1879) 1675); KOSSEL (*C.-B.* (1879) 449).

Leitfähigkeit bei 14°:

v	25.34	126.7	506.8
μ	73.7	92.3	92.5 BOUTY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1884).

bei 17°:

v	5	10	20	50	100	200	500
μ	49.2	60.4	71.2	81.5	87.4	90.5	91.0 BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 18).

bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	73.8	81.1	85.4	87.3	87.2	86.5 WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887).

b) *Dinatriumphosphat.* Na_2HPO_4. — *Gewöhnliches phosphorsaures, halbphosphors., neutrales* oder *doppelt-phosphors. Natrium, Sal mirabile perlatum.* — Findet sich im Harn der Fleischfresser und anderen tierischen Flüssigkeiten. — Man fügt zu der Lsg. von aus Knochenasche dargestellter H_3PO_4 in der Siedhitze Na_2CO_3, solange dieses noch Aufbrausen bewirkt, filtriert vom $Ca_3(PO_4)_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$ ab, kocht ein und läßt kristallisieren. BERZELIUS. Der Phosphorsäure beigemischte arsenige oder Arsensäure fällt vollständig mit dem Calcium nieder. ANTHON (*Repert.* **59**, 338). — Entsteht auch aus H_3PO_4 und einer Lsg. von Natriumkarbonat oder -acetat. GRAHAM. — Die Methoden von NEUSTADTL (*Dingl.* **159**, 441; *Techn. J. B.* **1861**, 197) durch Aufschließen der Knochenasche mit HCl, Auslaugen, Fällen mit Glaubersalz und Neutralisieren der vom $CaSO_4$ abfiltrierten Lsg. mit Soda; von BOBLIQUE (*Bull soc. chim.* [2] **5**, 247; *Techn. J. B.* **1866**, 186) durch Glühen von Phosphoreisen mit Glaubersalz im Flammofen; von F. JEAN (*Compt. rend.* **66**, 801 u. 918; *Techn. J. B.* **1868**, 263) durch Glühen von $Ca_3(PO_4)_2$ mit Glaubersalz und Kohle, von WAY (*Ber.* **5**, 301; *Techn. J. B.* **1872**, 275) durch Zers. von saurem Calciumphosphat mit Glaubersalz und nachheriges Neutralisieren mit Soda sind wohl Vorschläge geblieben. Vgl. auch Na_3PO_4 (S. 389), ferner IMPERATORI (*Ber.* **19**, (1886) 190, 634; *D. R.-P.* 34412; 35623; 35666); MALTZAHN (*Ber.* **19**, (1886) 636; *D. R.-P.* 36366; 36374; 36364). Das technische Salz enthält zuweilen Vanadin. RAMMELS-

[illegible] *Akad.* **1880**, 777).

[illegible] — Die [illegible]e werden durch mehrtägiges Stehen im

[illegible] H. [illegible]HER, MULDER, oder durch Erhitzen auf

[illegible] 300°, wie CLARK (*Schw.* **57**, 428) vorschreibt,

[illegible] nach ROSE bei 240° entsteht. Erhitzt man

über 100°, so schmelzen die Kristalle und verlieren dann ihr Kristallwasser sehr langsam; erhitzt man erst 5 bis 10 Min. gelinde, dann 15 Min. auf 96° schließlich höher, so entweicht das Kristallwasser bei 150° in drei, bei 170° in einer Stunde; das Konstitutionswasser beginnt bei 230° zu entweichen und verflüchtigt sich bei 300° in einer Stunde vollkommen. WHITLOCK u. BARFIELD (*Americ. Chem. J.* **22**, 214). — Weiße M. von schwachem Salzgeschmack, Veilchenfarbe grünend. Schmilzt in der Glühhitze zu $Na_4P_2O_7$ unter Verlust von 6.26 % W. (Rechn. 6.29). CLARK. Ohne gleichzeitige Umwandlung in Pyrophosphat gelingt dieses Austreiben des Wassers nicht. ROSE (*Pogg.* **76**, 13). Durch Abdampfen mit HCl (oder HNO_3) und Erhitzen auf 150° wird ein Gemenge von NaCl und $Na_2H_2P_2O_7$ erhalten, bei starkem Glühen dieses Gemenges auch $NaPO_3$. FRESENIUS (*Ann.* **86**, 216; *J. B.* **1853**, 322). — Bildungswärme $2NaOH + H_3PO_4$ (krist.) $= Na_2HPO_4,2H_2O + 50.05$ Kal. Lösungswärme von $Na_2HPO_4 = 5.64$ Kal.; von $Na_2HPO_4,12H_2O = -22.83$ Kal. Die ersten beiden Mol. H_2O werden mit größerer, die letzten zehn dann mit gleicher Wärmeentwicklung addiert. THOMSEN. Bindungswärme des Kristallwassers pro Mol.: 2.244 Kal. THOMSEN; 2.234 Kal. PFAUNDLER; 2.242 Kal. FROWEIN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 362).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus der wssr. Lsg. bei 33°. Luftbeständige Kristalle des monoklinen Systems, ismorph mit dem entsprechenden arsens. Salz. Beobachtete Flächen: (001), ($\bar{1}$01), (100), (010), (210), ($\bar{1}$11), (111), (110). a : b : c = 1.2047 : 1 : 1.3272. β = 83°3'. Gemessen: (110) : (100) = 50°2', (210) : (2$\bar{1}$0) = 61°45'; (001) : (100) = 83°11'; ($\bar{1}$01) : (001) = *51°36'; (001) : ($\bar{1}$11) = 56°32'; (111) : (110) = 29°4'; (111) : ($\bar{1}$11) = 60°23'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = *31°18'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$01) = *43°21'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 79°55'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{2}$10) = 52°53'; (111) : (210) = 32°48'; (11$\bar{1}$) : (210) = 37°41'. DUFET. — Spez. Gew. 1.6789°. DUFET. — Dissoziationstension des Kristallwassers bei 20° 90 mm. DEBRAY u. LESCOEUR (*Compt rend.* **103**, 1260). Die chemische Anziehung zwischen Natriumphosphat und seinem Kristallwasser besitzt zwischen 13—62° einen unveränderlichen Wert. MÜLLER ERZBACH (*Ber.* **20**, 137). Verliert bei 300° 47.63, in der Glühhitze noch 3.47 % Wasser. CLARK (*Edinb. J. of Sc.* **14**, 311; *Schw.* **57**, 444).

			CLARK.
$2Na_2O,P_2O_5$	266.2	49.65	48.90
H_2O	18	3.36	3.47
$14H_2O$	252	46.99	47.63
$Na_2HPO_4,7H_2O$	536.2	100.00	100.00

γ) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Das phosphors. Natrium der Pharmacopöen. — Kristallisiert aus der Lsg. in der Kälte; selbst bei 0° erscheint kein Salz mit höherem Wassergehalt. R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **59**, 129). — Wasserhelle Säulen des monoklinen Systems. Fig. 24. ∞P(p) mit Basis 0P (c) und hinterer Hemipyramide +P (e) vorherrschend, untergeordnet und seltener —P (o); $\infty\bar{P}\infty$ (a); $\infty\bar{P}\grave{\infty}$ (b); $+P\overline{\infty}$ (r); $+2\bar{P}\infty$ (n); $\infty\bar{P}4$ (m); $\infty\bar{P}3$ (h); $^2/_3P\grave{\infty}$ (q); $+^1/_4\dot{P}^1/_4$ (s); $+^1/_3\dot{P}^1/_3$ (t). — Die Messungen MITSCHERLICH's (*Ann. Chim. Phys.* **19**, 387) p : p vorn = *67°50'; a : c = *121°30'; c : r = *129°12'; BROOKE's (*Ann. Phil.* **22**, 286) p : p vorn = 67°30'; p : a = 123°45'; p : b = 146°15'; a : c = 121°14'; c : r = 129°12'; e : c = 112°27' und RAMMELSBERG's (*Krist. Chem.* 125): p : p seitlich 112°16'; p : c = 106°33' stimmen gut untereinander und mit den berechneten Winkeln. Bei anderen Messungen treten etwas größere Abweichungen auf. Eine von MITSCHERLICH beobachtete Form bestimmte DUFET (*Bull. soc. miner.* **10**, (1887), 77; *Z. Krist.* **14**, (1888) 610, als (83$\bar{8}$). Er maß außerdem: (001) : ($\bar{1}$11) = 67°34'; (001) : (110) = 73°5'; (10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 53°18'; (10$\bar{1}$) : (83$\bar{8}$) = 26°38'. Die Ebene der optischen Achsen rechtwinklig zur Orthodiagonale. Die Mittellinie macht 64°35' mit der normalen zur Basis. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 391; *J. B.* **1851**, 166). — Spez. Gew. bei 16° 1.5235 STOLBA, 1.525 SCHIFF, 1.55 BUIGNET. 1.5200 bei 17°. DEWAR

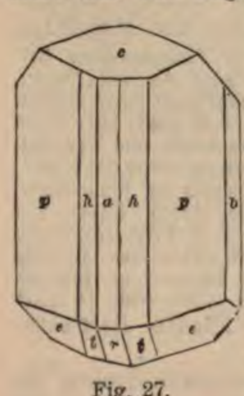


Fig. 27.

(*Chem. N.* **85**, (1902) 289). Bei 0° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 1.586 Kopp (*Ann.* **93**, 129; *J. B.* **1855**, 45). Schmilzt bei 34°6 Person, 35°, dabei sein Volum um 5.1 % vergrößernd. Kopp. Es bleibt nach dem Erkalten lange flüssig, wird dann sirupartig und gesteht endlich zu einer seidenglänzenden strahligen Masse. Marx. — Ausdehnungskoeffizient des festen Salzes: 0.0000787. Dewar (*Chem. N.* **85**, (1902) 289), zwischen 5° und 35°: $v_t = v_o\,(1 + 0.000083089\,t - 0.00000047099\,t^2 + 0.0000000017974\,t^3)$; des geschmolzenen Salzes zwischen 37° und 68°: $v_t = v_0\,(t + 0.000435\,t)$. Kopp. Latente Schmelzwärme bei 36.1°: 66.80 Kal. Person. Spez. Wärme zwischen —20° und 2°: 0.454; des geschmolzenen zwischen 44° und 97°: 0.758. Person (*Compt. rend.* **23**, 162). — Die spez. Wärme des geschmolzenen und wiedererstarrten Salzes ist eine größere als die der Kristalle (0.676 gegen 0.4077), weil sich beim Erstarren andere Verbindungen bilden. Person (*Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, 250; *J. B.* **1849**, 32). Das Salz beginnt allerdings bei 35° zu schmelzen, aber ist erst über 40° völlig flüssig, so daß der wahre Schmp. zwischen 40 und 41° zu liegen scheint, wofür auch die Löslichkeitskurve spricht. Bereits bei 37 bis 38° tritt Spaltung in ein lösliches und unlösliches Salz ein, daher bei halbgeschmolzenem Salz die Lsg. wasserreicher ist, als die Kristalle. Mulder. — Das Salz verwittert schnell an der Luft und zwar nach Clark zwischen 11 und 17° zu Salz β). Es verhält sich beim Erwärmen in bezug auf die Tension seines Wasserdampfes wie eine Verbindung von $Na_2HPO_4,7H_2O$ mit W., insofern die Spannung des Wasserdampfes der über 50 % W. (7 bis 12 Mol. entsprechend) enthaltenden Kristalle für eine bestimmte Temp. eine größere ist, als die der wasserärmeren, unter 50 % oder 7 Mol. enthaltenden Kristalle bei derselben Temp. Debray (*Compt. rend.* **66**, 195; *J. B.* **1868**, 77). S. auch Horstmann (*Ann. Suppl.* **8**, 125), Pfaundler (*Ber.* **4**, 773; *J. B.* **1871**, 118). Precht u. Kraut (*Ann.* **178**, (1875) 29). Dissoziationstension des Kristallwassers bei 20° 13.5 mm. Debray; Lescoeur (*Compt. rend.* **103**, 1260). Beim Vermischen gleicher Teile $Na_2HPO_4,12H_2O$ und NH_4NO_3 im Mörser erniedrigt sich die Temp. um 18°. Ditte (*Compt. rend.* **90**, (1880) 1283).

	Kristalle.		Berzelius.	Clark.	Graham.	Marchand.
$2Na_2O$	124.2	17.34	17.67	37.48	37.1	
P_2O_5	142	19.83	20.33			
H_2O	18	2.51	62.00	2.49	62.9	63.01
$24H_2O$	432	60.32		60.03		
$Na_2HPO_4,12H_2O$	716.2	100.00	100.00	100.00	100.0	

Malaguti (*Compt. rend.* **15**, 229; *J. prakt. Chem.* **27**, 51) fand 1 Mol. Wasser mehr, aber Fresenius (*Ann.* **48**, 115) und R. F. Marchand (*J. prakt. Chem.* **46**, 172; *J. B.* **1849**, 229) bestätigten obige Formel, letzterer auch für das bei 0° anschießende Salz.

δ) *Wässrige Lösung.* — Das verwitterte Salz nimmt an feuchter Luft 7 Mol W. auf, v. Blücher, es zerfließt an gesättigt feuchter völlig. Mulder. Das wasserfreie Salz, in größeren Massen in W. getaucht, bildet einen harten Klumpen mit 36.5 % W., vielleicht $2(Na_2HPO_4),7H_2O$ (Rechn. 30.73); es löst sich unter Wärmeentwicklung, während die wasserhaltigen Salze β) und γ) beim Lösen Wärme absorbieren. Pfaundler (*Ber.* **4**, 773; *J. B.* **1871**, 118). — 14 T. des kristallisierten Salzes γ) mit 100 T. W. von 10°8 gemischt, erniedrigen die Temp. auf 7°, also um 3.7° Rüdorff (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 57). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2HPO_4 in 100 g W.: 0.260°; molekulare: 37.0. Raoult (*Compt. rend.* **98**, 510). — 100 T. Wasser lösen bei

0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
2.5	2.8	3.9	5.8	9.3	15.4	24.1	39.3	63.9	74.8	82.5

55	60	65	70	75	80	85	90	95	99	105°
87.7	91.6	93.8	95.0	95.8	96.6	97.2	97.8	98.4	98.8	82.5 T.

[illegible] er (*Scheikund. Verhandel.* Rotterdam **1864**, 100). 100 T. W. von 13° [illegible] rm. Viertelj. **7** 224; *J. B.* **1858**, 117), von 15° 5.9 Neese, von 16° 6.3 [illegible] (*J. prakt.* [illegible]; *J. B.* **1865**, 167), von 20° 6.8 von 25° 12.5 T. [illegible] Pharm. 1 [illegible] 863, 180). S. auch Poggiale (*J. Pharm.* [3] [illegible] — D [illegible] Lsg. gefriert bei —0.45°. Rüdorff [illegible] t bei 105° Griffith, 105 bis 106°4

MULDER, 106°5 LEGRAND. — Siedepunkt (S) der wssr. Lsg. bei einem Gehalt von a g.Na_2HPO_4:

S:	100	101	102	103	104	105	106	106.5
a:	0	17.2	34.4	51.4	68.4	85.3	102.1	110.5

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 450).

Die bei 15° gesättigte Lsg. zeigt 1.0469 MICHEL u. KRAFFT, die bei 16° gesättigte 1.0511 spez. Gew. STOLBA. Bei 19° beträgt das spez. Gew. der Lösungen mit

2	4	6	8	10	12% $Na_2HPO_4,12H_2O$
1.0083	1.0166	1.0250	1.0332	1.018	1.0503.

H. SCHIFF (*Ann.* **110**, 70; *J. B.* **1859**, 42). —

Leitfähigkeit bei 14°:

v	35.8	57.9	71.6
μ	57.3	63.3	67.5

BOUTY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1884).

bei 17°

v	10	20	50	100	200	500	1000	∞
μ	49.2	53.4	59.4	63.0	66.2	69.8	71.4	82.0

BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 15).

bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	60.3	64.2	67.7	69.8	70.7	71.4

WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887).

Optische Refraktion in verd. Lsg.: $\mu = 0.292$; Molekularrefraktion μ. M: 41.5. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, 41. Viskosität der Lsg.: NICOL (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 389). Die Lsg. von Na_2HPO_4 zersetzt eine kochende Lsg. von NH_4Cl. H. ROSE. Sie greift Glasgefäße, in denen sie 3 Wochen gekocht wird, etwas an und liefert beim Abdampfen seidenglänzende Blättchen, die aber die Zusammensetzung des Salzes γ) haben und beim Umkristallisieren wieder die gewöhnlichen Kristalle liefern. GRAHAM (*Pogg.* **32**, 54). — Sie fällt aus $AgNO_3$-Lsg. Ag_3PO_4, unter Freiwerden von $^1/_3$ der HNO_3. CLARK.

Ist in wssr. Lsg. je nach Höhe der Temp. mehr oder weniger in NaOH und Mononatriumphosphat zerlegt. Die Zerlegung ist vollkommen bei 135°, was nachweisbar ist durch den Einfluß auf das Drehungsvermögen der Glucose. BOIDIN (*Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist.* **22**, 112; *C.-B.* (1904) II, 1192). — Die wssr. Lsg nimmt mehr und rascher CO_2 auf, als reines W. oder Kochsalzlsg. unter gleichen Umständen und gibt das CO_2 schwieriger ab. Sie braust dann mit Säuren auf und rötet Lackmus, doch schwächer als in W. gelöstes CO_2. PAGENSTECHER (*Repert.* **72**, 318; *Berzel. J. B.* **21**, 124). Das aufgenommene CO_2 setzt sich zusammen aus demjenigen, welche sich mit einem Teil des Na verbindet, und dem, welches vom W. absorbiert wird; daher gesteigerter Druck die einmal aufgenommene Menge nicht im Verhältnis zur ganzen absorbierten Quantität, sondern nur im Verhältnis des vom W. absorbierten Bruchteils vergrößert. LIEBIG (*Ann.* **62**, 349; **79**, 112). Lösungen, die weniger als 1% $Na_2HPO_4,12H_2O$ enthalten, nehmen bei mittlerer Temp. soviel CO_2 auf, wie erforderlich ist, die Hälfte des Natriums in $NaHCO_3$ zu verwandeln und außerdem eine dem Absorptionsvermögen des W. entsprechende Menge. Bei steigender Konz. wächst die Menge des durch Bildung von Bikarbonat aufgenommenen CO_2 langsamer als der Salzgehalt der Lsg., so daß sie bei 12 bis 15° und 90 mg des wasserhaltigen Salzes im ccm nur etwa $^1/_3$, bei 33° und 17% nur $^1/_5$ der nach der Gleichung: $Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O = NaH_2PO_4 + NaHCO_3$ berechneten Menge beträgt. Aber gleichzeitig wächst der Absorptionskoeffizient der Lsg. bis zum $1^1/_2$- bis 2-fachen des für reines W. geltenden. HEIDENHAIN u. L. MEYER (*Ann. Suppl.* **2**, 157; *J. B.* **1863**, 92). S. auch MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **37**, 321). Eine bei 14.5° gesättigte wssr. Lsg. nimmt auf 2 Mol. Na_2HPO_4 9 Mol. Na_2SO_4 auf. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 165). —

c) Na_3PO_4,H_3PO_4. (*Natriumsesquiphosphat.*) α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Man neutralisiert gegen Lackmus eine Lsg. von H_3PO_4 mit NaOH und verdunstet dieselbe. Kristallisiert im Vakuum über H_2SO_4 aus der honig-

dicken Flüssigkeit; sll., sogar etwas zerfließlich. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **93**, (1881) 388). Schief rhomboidale Prismen. Verliert bei 110° alles Kristallwasser ohne zu schmelzen; verliert bei 200° sein Konstitutionswasser, bildet nach dem Schmelzen und Erstarren eine glasige, ganz durchsichtige Masse. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 649).

β) *Mit 15 Mol.* H_2O. — Entsteht in Lsg. bei anhaltendem Kochen von Na_3PO_4 mit Schwefelblumen. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1051). Durch Verdunsten der Lsg. des vorigen bei gew. Temp. in einem Strome trockener Luft. Schmilzt bei 55° in seinem Kristallwasser. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 649).

d) *Mononatriumphosphat.* NaH_2PO_4. α) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Man versetzt b) mit H_3PO_4, bis das Gemisch $BaCl_2$ nicht mehr fällt, engt ein und läßt kristallisieren. MITSCHERLICH. Aus mit H_3PO_4 neutralisierter NaOH kristallisiert zuerst alkalisch reagierendes Dinatriumphosphat, dann sauer reagierendes Mononatriumphosphat. Einem Gemisch von NaOH mit überschüssiger H_3PO_4 läßt sich der Ueberschuß durch A. entziehen, wobei sich Mononatriumphosphat als später kristallinisch gestehende Flüssigkeit absondert. BERZELIUS. — 2. Man vermischt die Lsg. von Na_2HPO_4 in HNO_3 mit A., wobei sich NaH_2PO_4,H_2O in Kristallen ausscheidet. AD. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 140). — 3. Durch Erhitzen von H_3PO_4 mit NaCl. GRAHAM. — 4. Man schließt Koprolithenmehl $[Ca_3(PO_4)_2]$ mit 2 Mol. $NaHSO_4$ und 1 Mol. H_2SO_4 auf. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 84380). — Die Kristalle sind dimorph; beide Gestalten gehören dem rhombischen System an. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* **19**, 387). Die mit dem Arsenat isomorphen Kristalle scheinen bei niederer Temperatur zu entstehen, sind aber an der Luft rasch veränderlich. DUFET (*Bull. soc. minér. franç.* **10**, (1887) 77; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 612).

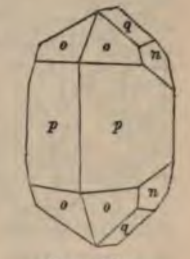


Fig. 28 a.

Fig. 28 a und b. a ist umschlossen von P (o), ∞P (p), $P\infty$ (q), $2\breve{P}\infty$(n). Beobachtet p : p seitlich *78°30′; q : q oben 126°53′. An P Kante a : c = 133°48′; b : a = 122°36′; b : c = 76°38′. Ferner n : n oben wie seitlich = 90°0′; q : n = 161°34′; o : p = 128°19′; o : q = 151°18′; p : q = 106°26′; p : n = 116°35′. Zeigt nach SCACCHI (*Pogg.* **109**, 369) an den Enden der Kristalle eigentümliche hemiedrische Erscheinungen. — b) Rhombische, nahezu rechtwinklige Säulen ∞P (p) mit Endfläche 0P (c). Untergeordnet $\infty\bar{P}\infty$ (a), P (o), $\bar{P}\infty$ (r) und selten $^2/_3\bar{P}\infty$(n). — p : p vorn = *93°54′; r : c = *134°18′; p : a = 136°57′; r : r oben = 88°36′; r : a = 135°42′; p : r = 121°32′; o : p = 144°30′; o : r = 146°14′; o : a = 126°31′; o : c = 125°30′. MITSCHERLICH. DUFET beobachtete die Flächen: (110), (001), (100), (102), (101), (112), (111), (121). Seine Messungen ergaben: a : b : c = 0.9336 : 1 : 0.9622. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *86°4′; $(1\bar{1}1)$: (001) = 54°40′; (112) : (001) = 35°14′; (102) : (001) = *27°20′; (101) : (001) = 45°49′ appr. (102) : (110) = 70°24′; (111) : (102) = 38°4′; (112) : (102) = 23°10′; (121) : (110) = 29°28′; (121) : $(1\bar{2}1)$ = 45°34′. Bei schnellem Kristallisieren werden schuppige Kristalle erhalten. Spez. Gewicht 2.040. H. SCHIFF. 2.0547. DUFET. — Rötet Lackmus. Verliert bei 100° sein Kristallwasser, bei 190 bis 204° entweicht unter Bildung von $Na_2H_2P_2O_7$ die eine Hälfte, bei 204 bis 244° unter Bildung von $NaPO_3$ der Rest des Konstitutionswassers, nach dem Glühen hinterbleibt Hexametaphosphat. Bei raschem Erhitzen auf 204° schmelzen die Kristalle teilweise. GRAHAM. —



Fig. 28 b.

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — 1. Entsteht beim Befeuchten des Monohydrats mit W. als pulverige, ganz trockene Masse. — 2. Beim Abkühlen einer in der Wärme bis [illegible]ew. 1.5 konzentrierten Lsg. — Verwittert [illegible]z. Gew. [illegible]LY u. DUFET (*Compt. rend.* 1[illegible] B[illegible]. 9 (1886), 194; *Z. Kryst.* **14**, (1888), 273). — [illegible]noi[illegible]risch. Die Kristalle zeigen eine Rechts- [illegible]FET (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, 156). — [illegible](101), (011), × $(1\bar{1}1)$, (110), × (121), × (111), × $(1\bar{1}2)$.

Durch Vorherrschen von (101) und (011) oktaedrisch. Gemessen: (101) : (10$\bar{1}$) = *60°30'; (011) : (01$\bar{1}$) = *65°2'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 84°58'; (101) : (011) = 74°18'; (101) : (110) = 50°25'; (110) : (011) = 55°16'; (121) : (011) = 31°0'; (101) : (1$\bar{1}$2) = 35°46'; (1$\bar{1}$1) : (001) = 66°46'; (1$\bar{1}$1) : (101) = 38°19'; (121) : (101) = 55°25'; (111) : (011) = 42°35'; (101) : (11$\bar{1}$) = 67°16'; (01$\bar{1}$) : (121) = 57°37'. JOLY u. DUFET. — Bildet bei 20° leicht übersättigte Lsgg., kristallisiert aber stets unter 10°. Schmilzt gegen 60° und gibt im geschlossenen Gefäß bei 100° W. und Kristalle. JOLY u. DUFET. —

γ) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. lösen von wasserfreiem Salz bei 0° 59.9 T., bei 18° 84.6 T. JOLY u. DUFET. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g W.: 0.225°; molekulare = 27.0. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, 110). Dissoziationswärme bei 35° —336 cal. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, 939).

Leitfähigkeit bei 17°:

v	10	20	50	100	200	500	1000	∞	
μ	48.2	50.8	54.6	56.4	58.2	60.2	61.9	66.7	BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 13).

v	31.2	156	624	
μ	53.4	57.8	62.5	BOUTY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1884).

bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024	
μ	52.9	55.1	56.8	58.4	59.6	61.0	WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887).

Optische Refraktion der verd. Lsg.: $\mu = 0.200$. Molekularrefraktion: $\mu.M = 24.0$. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, 41). Die Lsg. fällt $AgNO_3$ gelb, als Ag_3PO_4; hierbei werden $^2/_3$ der HNO_3 frei. — Unl. in Alkohol. GRAHAM.

	Bei 100°.		GRAHAM.		Kristalle.		MITSCHERLICH. GRAHAM.
Na_2O	62.1	25.86	84.7	Na_2O	62.1	22.49	73.76
P_2O_5	142	59.15		P_2O_5	142	51.43	
$2H_2O$	36	14.99	15.3	$4H_2O$	72	26.08	26.24
NaH_2PO_4	240.1	100.00	100.0	NaH_2PO_4,H_2O	276.1	100.00	100.00

Neutralisationswärme zwischen NaOH(Lsg.) und H_3PO_4(Lsg.): 1NaOH + $^1/_6H_3PO_4$ = 5.88 Kal.; + $^1/_3H_3PO_4$ = 11.34 Kal.; + $^1/_2H_3PO_4$ = 13.54 Kal.; + $1H_3PO_4$ = 14.83 Kal.; + $2H_3PO_4$ = 14.66 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* I. 179); 14.36 Kal. BERTHELOT u. LOUGININE (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1011). — Na_2HPO_4(Lsg.) + $^1/_2$NaOH(Lsg.) = 4.10 Kal.; + 1NaOH = 7.40 Kal.; + 2NaOH = 8.60 Kal. THOMSEN.

e) NaH_2PO_4,H_3PO_4. α) *Wasserfrei.* — Darstellungsweise und Eigenschaften genau wie diejenigen des entsprechenden Kaliumsalzes (S. 140). STAUDENMAIER (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 395). — Bildet sich häufig auf den in den Handel kommenden Stangen von Metaphosphorsäure, welche oft mit Natrium verunreinigt ist. GIRAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 711); war von ZETTNOW (*Pogg.* **145**, (1872) 643) für Pyrophosphorsäure gehalten worden. Lösungswärme = 1.12 Kal., Bildungswärme $H_3PO_{4\,fest} + NaH_2PO_{4\,fest} = NaH_5P_2O_{8\,fest}$ + 1.44 Kal. GIRAN. — Schmelzpunkt 131°. STAUDENMAIER.

		STAUDENMAIER.
Na_2O	14.22	13.94
$2P_2O_5$	65.14	64.92
$5H_2O$	20.64	21.33
NaH_2PO_4,H_3PO_4	100.00	100.19

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Wurde zufällig erhalten, als unreine $H_4P_2O_7$ zwecks Darstellung eines Salzes $NaH_3P_2O_7$ mit der ber. Menge Na_2CO_3 versetzt, eingedampft, und längere Zeit stehen gelassen wurde. Aeußerst zerfließliche Kristallnadeln. SALZER (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 369).

			SALZER.
NaH_3O_2	76	32.20	
P_2O_5	142	60.17	58.97
H_2O	18	7.63	7.70
$NaH_3P_2O_7,H_2O$	236	100.00	

f) *Einwirkungsprodukt von H_2O_2 auf Na_3PO_4.* — $PO(ONa)(O_2Na),6.5H_2O$. — Man behandelt die Lsg. von Na_3PO_4 unter Kühlung mit H_2O_2 und fällt mit Alkohol. Die ausfallende klebrige Flüssigkeit erstarrt beim Reiben kristallinisch. Monokline Kristalle; lösl. in W. unter Abspaltung von H_2O_2, das mit Ae. extrahiert werden kann. PETRENKO (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 204).

H. *Pyrophosphorsaures Natrium.* a) *Tetranatriumpyrophosphat.* $Na_4P_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — 1. Durch Glühen von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol. H_3PO_4, wobei H_2O und HCl entweicht. BLUM (*C.-B.* (**1887**) 402). — 2. Wird durch Glühen von Na_2HPO_4 erhalten. Schmilzt in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase, welches beim Erkalten zu einer weißen undurchsichtigen M. kristallisiert. — Schmp. ca. 880°, CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 273). Daten über die Schmpp. von Gemischen von $Na_4P_2O_7$ mit $NaBO_2$ gibt LE CHATELIER (*Compt. rend.* **118**, 709). Spez. Gew. 2.373 CLARKE (*J. B.* (**1877**) 143; 2.534 SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen* (1873)). Lösungswärme + 11,67 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters.* III, 118). Spez. Wärme zwischen 17 und 98°: 0,22833. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1849) 129; *Pogg.* **53**, 60, 243). Reagiert in wssr. Lsg. alkalisch. CLARK. — Liefert bei der Elektrolyse an der Anode viel Sauerstoff, an der (Platin-) Kathode bilden sich Gasblasen, welche an der Luft mit gelber Flamme verbrennen, und Phosphorplatin. BURCKHARD (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 212; *J. B.* **1870**, 157). Verliert bei 200° nichts, bei 320° die Hälfte des W. (3.82 %), beim Glühen im ganzen 7.79 %. RAMMELSBERG. Durch Weißglühen im Wasserstoffstrome wird unter Entweichen von PH_3 orthophosphorsaures Salz erzeugt, H. STRUVE (*J. prakt. Chem.* **79**, 350; *J. B.* **1860**, 73). CS_2 bildet bei Glühhitze eine Verbindung von Na_2S mit $NaPO_3$ (S. 413). Beim Glühen mit 1 T. NH_4Cl entstehen $NaPO_3$ und NaCl, JAMIESON (*Ann.* **59**, 350), bei 5 bis 8 T. NH_4Cl wird ein Teil der H_3PO_4 als Phosphorchlorid verflüchtigt. H. ROSE (*Pogg.* **74**, 575). B_2O_3 und Metallsäuren erzeugen beim Glühen Orthophosphat, vgl. phosphorborsaures Natrium (S. 424). Andere Zers. Bd. I, 2 Pyrophosphate. Beim Kochen der Lsg. mit Schwefelblumen bildet sich nach GIRARD (*Compt. rend.* **56**, *J. prakt. Chem.* **90**), Orthophosphorsäure und Na_2SO_3. Nach SALZER (*Arch. Pharm.* **231**, (1893) 663) entsteht hierbei auch Natriumpolysulfid. Beim Kochen mit Brom bildet sich NaBr und NaOBr. SALZER.

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Das trockene Salz, in h. W. gelöst, liefert beim Erkalten Kristalle mit 10 Mol. Wasser. CLARK. Auch ziehen 100 T. desselben an der Luft 66.8 T. W. (10 Mol. = 62.67 H_2O) an, die im Vakuum über konz. H_2SO_4 wieder entweichen. v. BLÜCHER (*Pgg.* **50**, 542). — Monokline Kristalle, an denen bald die Basis, bald die Prismen oder Domenflächen etwas vorherrschen. Fig. 29. RAMMELSBERG (*Krystall. Chem.* 136) zeigte, daß die aus HAIDINGER's Messungen berechneten Winkel nicht alle mit den von HAIDINGER (*Edinb. phil. J.* 7, 314; *Pogg.* **16**, 510) gegebenen Winkeln stimmen. HANDL (*Ber. Wien. Akad.* **32**, 250; *J. B.* **1859**. 129) hat die Kristalle anders gestellt und folgende Flächenausdrücke angenommen: ∞P(p); 0P(c); P∞̀(m); $-\bar{P}\infty$(r); $+\bar{P}\infty$(s). Gemessen wurde in Uebereinstimmung mit HAIDINGER: c : p vorn 95°6'; c : p hinten = 84°56'; c : m = 118°; c : r = 129°48'; c : s = 118°28'; p : p = 103°46' seitlich; p : p vorn 76°15'; r : s oben = 68°12'; r : p = 121°46'; r : m = 107°34'; s : p = 119°44'; s : m = 102°55'. Nach SCACCHI (*Pogg.* **190**, 365) und HANDL zeigen die Kristalle mitunter nur die Hälfte ihrer Flächen, indem eine ausgedehnte Fläche ∞P∞̀ die eine Seite des Kristalls einnimmt. DUFET (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1327; *Bull. soc. minér.* **9**, (1886), 201; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 275) bestätigte diese Messungen. Er be-

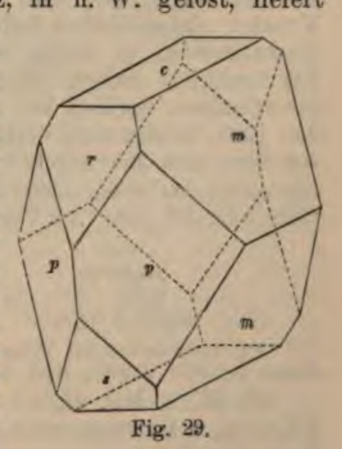


Fig. 29.

stimmte a : b : c = 1.2873 : 1 : 1.8951; $\beta = 81^{0}44'$, beobachtete noch (123) und $(\bar{1}25)$ und maß die Winkel (011) : $(01\bar{1})$ = 56°8'; (123) : (101) = 51°58'; $(\bar{1}21)$: (011) = 26°9'; (123) : (001) = 51°13'; $(\bar{1}21)$: (110) = 58°47'; $(\bar{1}25)$: (011) = 27°12'; $(\bar{1}25)$: $(\bar{1}01)$ = 55°17'; $(\bar{1}25)$: (001) = 40°2'. Lösungswärme: — 11.67 Kal. THOMSEN. — Löst sich weniger leicht in W. als Na_2HPO_4. CLARK (*Ed. J. of Soc.* 7, 298; *Schw.* 57, 421).

	Kristalle.		CLARK.
$Na_4P_2O_7$	266.2	59.66	59.28
$10H_2O$	180	40.34	40.73
$Na_4P_2O_7,10H_2O$	446.2	100.00	100.00

γ) *Wässrige Lösung.* — 100 T. Wasser lösen a) wasserfreies Pyrophosphat, b) Pyrophosphat mit 10 Mol. H_2O bei

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
a)	3.16	3.95	6.23	9.95	13.50	17.45	21.83	25.62	30.04	35.11	40.26
b)	5.41	6.81	10.92	18.11	24.97	33.25	44.07	52.11	63.40	77.47	93.11

POGGIALE (*J. Pharm.* [3] **44**, 273; *J. B.* **1863**, 181). Die konz. Lösung siedet bei 101.25° und enthält bei dieser Temp. auf 100 g W. 102 g $Na_4P_2O_7,10H_2O$. GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 451). — Optische Refraktion der verd. Lsg.: $\mu = 0.295$; molekulare: $(\mu \cdot M) = 78.4$. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, (1890) 41). — Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g W.: 0.172: molekulare; 45.8 RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 110). — Ueber Leitfähigkeit: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49, 548). Nicht beim Kochen der wässrigen Lösung, aber rasch beim Kochen mit Essigsäure, Phosphorsäure oder anderen Mineralsäuren entsteht Orthophosphorsäure. STROMEYER (*Schw.* **58**, 132). Entsprechend der angewandten Säuremenge enthält die Lsg. Na_3PO_4,Na_2HPO_4,NaH_2PO_4 und H_3PO_4. WATSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 224). Das Salz mit W. im Glaskolben 3 Wochen gekocht, zerfrißt das Glas und verwandelt sich unter Aufnahme von Alkali in Na_3PO_4. GRAHAM. Kristallisiert unverändert aus der mit NH_4Cl vermischten Lsg., WINKLER (*Repert.* **36**, 100), ebenso aus einer konz. Lsg. von NH_3. UELSMANN (*Arch. Pharm.* [2] **99**, 143).

b) *Trinatriumpyrophosphat.* $Na_3HP_2O_7$. — Durch Eindampfen gleicher Mol. $Na_4P_2O_7$ und $Na_2H_2P_2O_7$ und Erkaltenlassen erhält man nur die Komponenten unverändert zurück.

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man dampft eine Lsg. von 10 g kristallisiertem $Na_2H_2P_2O_7$ und 13.5 g $Na_4P_2O_7$ bei hoher Temp. ein, bis sich Krusten abgeschieden haben und gießt die Mutterlauge sofort ab. Kleinkristallinisch, in wenig mehr als der dreifachen Menge k. W. lösl.; die Lsg. reagiert gegen Lakmus amphoter. Bleibt beim Erwärmen auf 100° unverändert, verliert bei 170—190° das Kristallwasser, nimmt dasselbe an der Luft wieder auf, verliert bei 300° das Konstitutionswasser und unterscheidet sich hierdurch von einem Gemisch aus $Na_2H_2P_2O_7$ und $Na_4P_2O_7$. Das entstehende Metaphosphat ist je nach der Art des Erhitzens verschiedenartig. $AgNO_3$ fällt aus der Lsg. $Ag_4P_2O_7$. SALZER (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 365).

			SALZER.
$Na_3HP_2O_7$	244	93.13	
H_2O	18	6.87	6.77
$Na_3HP_2O_7,H_2O$	262	100.00	

1 g verbrauchte zur Ueberführung in $Na_2H_2P_4O_7$ 38.3 ccm $^1/_{10}$ n. HCl, (Rechn. 38.17). Verlor bei 300° 10.29 % H_2O (Rechn. 10.30). SALZER.

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge des Salzes $Na_2H_2P_4O_7$, $6H_2O$ nach RAMMELSBERG. Verliert bei 100° 1 Mol. W., bei 200 bis 250° den Rest des Kristallwassers. Aus der Lsg. nur teilweise unzersetzt wiedererhältlich. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* (1883) 21; *Gesamm. Abhandl.* (1888) 127).

	Mit $2H_2O$			RAMMELSBERG.
6Na	138	24.64		
4P	124	22.14		22.02
13 O	208	37.14		
H_2O	18	3.21	16.08	16.32
$4H_2O$	72	12.87		
$Na_3HP_2O_7,2H_2O$	560	100.00		

	bei 100° getr.			RAMMELSBERG.
6Na	138	26.34		
4P	124	23.66		22.96
13 O	208	39.71		
H_2O	18	3.43	10.30	10.87
$2H_2O$	36	6.86		
$Na_3HP_2O_7,H_2O$	524	100.00		

γ) *Mit 5.5 Mol. H_2O.* — 1. Kristallisiert zuweilen aus der mit Essigsäure versetzten Lsg. von $Na_4P_2O_7$ anstatt $Na_2H_2P_4O_7$. — Die wssr. Lsg. von $Na_2H_2P_4O_7$ liefert häufig Kristalle dieser Verb., darauf $Na_4P_2O_7,10H_2O$. RAMMELSBERG.

				RAMMELSBERG.	
6Na	138	18.08		17.63	
4P	124	20.12			
13 O	208	30.31			
H_2O	13	2.62	31.49	2.14	31.72
$11H_2O$	198	28.87		29.85	
$Na_2H_2P_2O_7,Na_4P_2O_7,11H_2O$	686	100.00			

δ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man verdunstet wie bei α) eine Lsg. von $Na_2H_2P_2O_7$, welche jedoch einen kleinen Ueberschuß des sauren Salzes enthält, bei gelinder Wärme. — Verwitternde Prismen von neutraler Reaktion, meist gemischt mit einer der Komponenten. 6 Mol. W. sind loser gebunden, das Konstitutionswasser entweicht noch nicht bei 200°. SALZER (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 365).

			SALZER. 1.	SALZER. 2.
$Na_3HP_2O_7$	244	65.95		
H_2O	18	4.86	4.72	3.71
$6H_2O$	108	29.16	24.00	30.56
$Na_3HP_2O_7,7H_2O$	370	100.00		
Verbraucht zur Bildung von $Na_2H_2P_4O_7$ ccm $^1/_{10}$ n, HCl:			27.03	33.90

1. enthielt demnach ca. 10 % $Na_2H_2P_2O_7$, 2 ca. 23 % $Na_4P_2O_7$. SALZER.

c) *Dinatriumpyrophosphat.* $Na_2H_2P_2O_7$. — α) *Wasserfrei.* 1. Durch Erhitzen von NaH_2PO_4 auf 190 bis 204°. GRAHAM. — 2. Man vermischt die essigs. Lsg. von a) mit Alkohol und wäscht die Kristalle mit A. aus. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 139; *J. B.* **1847** u. **1848**, 346). — *Monosymmetrisch.* a : b : c = 2.0260 : 1 : 2.0492. β = 56°41'. Beobachtete Formen: (001), (100), (110), ($\bar{1}$11), (111). Kristalle aus essigsaurer Lösung zeigten (112), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$01), während (100) zurücktrat. Gemessen: (110) : ($\bar{1}\bar{1}$0) = 61°13'; (001) : ($\bar{1}$01) = *62°16'; (001) : ($\bar{2}$01) = 93°46'; ($\bar{1}$01) : $\bar{2}$01) = *31°30'; (001) : (100) = 56°43'; (001) : (110) = 73°44'; (001) : ($\bar{1}$11) = *76°54'; (001) : (111) = 50°45'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$01) = 60°52'; (11$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 65°32'; (20$\bar{1}$) : (110) = 63°39'; (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = 52°39' appr. Ber.: (001) : ($\bar{1}$12) = 52°54'. DUFET (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1327; *Bull. soc. minér.* **9**, (1886), 201; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 275. — Spez. Gew. 1.8616. DUFET (*Bull. soc. minér.* **10**, (1887) 77). Die wssr. Lsg. reagiert sauer und liefert beim Abdampfen eine weiße zerreibliche Rinde. GRAHAM. Das bei 220° getrocknete Salz verliert beim Glühen 4.19 % W., der Formel $2Na_2O,H_2O,2P_2O_5$, (Rechn. 4.18), also der eines $^2/_3$-gesättigten tetraphosphors. Salzes entsprechend. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* **65**, 328). — Die wssr. Lösung verändert sich nicht beim Kochen und liefert nach dem Neutralisieren mit NaOH Tetranatriumpyrophosphat. GRAHAM.

	Wasserfrei.		GRAHAM.	SCHWARZENBERG.
Na_2O	62.1	27.93	91.98	27.50
P_2O_5	142	63.96		61.15
H_2O	18	8.11	8,02	8.43
$Na_2H_2P_2O_7$	221.1	100.00	100.00	100.00

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Statt des wasserfreien Salzes nach SCHWARZENBERG's Methode. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* (**1883**), 21; *Gesammelte Abhandl.* (**1888**) 127). — Verwittert an der Luft; verliert über konz. H_2SO_4 Kristallwasser, verwandelt sich beim Schmelzen in glasiges Hexametaphosphat. Bei Erhitzen der Lsg. scheidet sich wasserfreies Salz als pulveriger Nd. ab. — a : b : c = 1.9514 : 1 : 3.3385. O = 85°15'. Kombinationen des vorderen und hinteren Augitpaares O und O', der schiefen Endflächen r und r', der (vorherrschenden) basischen Endfläche c, der Hexaidfläche a und der beiden, untergeordnet zwischen c und o auftretenden Paare $\frac{o}{3}$ und $\frac{o^1}{3}$. Gemessen: o : o' = 129°30' (Endkante bc); o : o' = 150°10', (Seitenk.); a : r' = *147°30; c : r = 123°50'; c : r' = *117°45', r : r' = 61°45'; o : c = 107°0'; o' : c = 103°30'; o' : r' = 120°0'; $\frac{o}{3}$: c = 129°50'; $\frac{o}{3}$: o = 156°15'; $\frac{o^1}{3}$: c = 127°30'; $\frac{o^1}{3}$: o^1 = 155°45'. Berechnet: o : o = 65°20'; o' : o = 60°10'; a : c = 94°45'; a : r = 150°57'; o : a = 117°21'; o' : a = 114°17'; o : r = 121°40'. Vollkommen spaltbar nach c. RAMMELSBERG.

				RAMMELSBERG.
2Na	46	13.94		
2P	62	18.80		19.15
7O	112			
2H	2	5.46	38.18	37.94
$6H_2O$	108	32.72		
$Na_2H_2P_2O_7,4H_2O$	330			

γ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Löst man das aus der essigs. Lsg. durch A. gefällte Salz in W., so schießen namentlich bei Gegenwart von essigs. Salz große, durchsichtige, platte, hexagonale Säulen an, welche beim Erwärmen mit W. zerfallen und sich dann lösen. K. J. BAYER (*J. prakt. Chem.* **106**, 501; *J. B.* **1869**, 253).

			BAYER.
Na_2O,P_2O_5	204.1	61.82	
$7H_2O$	126	38.18	38.03
$Na_2H_2P_2O_7,6H_2O$	330.1	100.00	

d) *Mononatriumpyrophosphat.* $NaH_3P_2O_7$. — Konnte nicht mit Sicherheit erhalten werden. SALZER (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 365).

I. *Tetranatriumpyrophosphat mit Trinatriumorthophosphat.* — Ein Gemenge beider Salze sintert bei starkem Ofenfeuer zusammen, ohne daß aus der Lsg. in W. ein Doppelsalz erhalten wird. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* **65**, 334).

K. *Triphosphorsaures Natrium.* $5Na_2O,3P_2O_5$ (mit 16? H_2O). — Man schmilzt, wie beim Tetraphosphat beschrieben (vgl. L.), 100 g Pyrophosphat und 50—55 g Hexametaphosphat zusammen. Die Schmelze hinterläßt beim Auslaugen Triphosphat als weiße bis durchscheinende Kruste. Sll. in W., auch nach längerem Kochen von schwach alkalischer Reaktion. Die Lsg. gibt mit Magnesiamischung erst nach Zusatz von starkem NH_3 eine Fällung, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Sulfat fällen nur in sehr konz. Lsg. Vierseitige Täfelchen, aus Zwillingen bestehend. Triklin. SCHWARZ (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 253, auch STANGE (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 444).

	Entwässert.	SCHWARZ.
$5Na_2O$	42.12	42.32
$3P_2O_5$	57.88	58.12
$5Na_2O,3P_2O_5$	100.00	100.44

Der H_2O-Gehalt beträgt wahrscheinlich 28.12 % entspr. 16 Mol.

L. *Tetraphosphorsaures Natrium.* $6Na_2O,4P_2O_5$ (mit 36? H_2O). Vgl. Bd. I, Tetraphosphate. — Man erhitzt eine Mischung von 76.9 T. Natriumhexa-

metaphosphat mit 100 T. Natriumpyrophosphat, oder eine solche von 187.3 T. $(NaPO_3)_6$ mit 100 T. Na_3PO_4 im Platintiegel zum Schmelzen und erhält unter Umrühren einige Zeit im Fluß. Wird die weiße kristallinische Schmelze möglichst fein zerrieben, mit einer zur Lsg. nicht völlig ausreichenden Menge h. W. übergossen und nach dem Filtrieren abgekühlt, so entstehen bei 12- bis 24-stündigem Stehen Kristalle des wasserhaltigen Salzes. Da aus der Mutterlauge leicht die durch Zerfallen des tetraphosphors. Salzes gebildeten Orthophosphate anschießen, so verdampft man sie zunächst zur Trocknis, schmilzt den Rückstand und läßt nun erst aus W. kristallisieren. FLEITMANN u. HENNEBERG. — SCHWARZ (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 252), behandelt die zerschlagene Schmelze, ohne sie zu pulvern, mit W., wobei Erwärmung möglichst vermieden werden soll. Das Tetraphosphat bleibt dabei ungelöst zurück. — Luftbeständige, UELSMANN, zarte dünne Blättchen, FLEITMANN u. HENNEBERG, welche beim Glühen 40.58 % = 18 Mol. W. verlieren (Rechn. 40.81 H_2O). Von diesem W. gehen über konz. H_2SO_4 in 42 Tagen 38.81, im Wasserbade bis 40.24 % fort. UELSMANN. Löst sich langsam in 2 T. k. W. mit schwach alkalischer Reaktion, welche durch Digerieren, FLEITMANN u. HENNEBERG, durch halbstündiges Kochen, UELSMANN, in eine saure übergeführt wird. Es gelingt nicht, durch Essigsäure und A. ein saures Natriumtetraphosphat zu erhalten. FLEITMANN u. HENNEBERG. — Vgl. SALZER (*Arch. Pharm.* **232**, (1894) 370).

	Wasserfrei.		FLEITMANN u. HENNEBERG.	UELSMANN.	SCHWARZ.
$3Na_2O$	186.3	39.61	40.05		
$2P_2O_5$	284	60.39	60.49	61.46	60.81
$3Na_2O,2P_2O_5$	470.3	100.00	100.54		

Das Salz von SCHWARZ verlor beim Entwässern 39.55 % H_2O.

M. *Deka(- oder Penta-)phosphorsaures Natrium.* $6Na_2O,5P_2O_5$. — Durch Zusammenschmelzen von 100 T. Natriumpyrophosphat mit 307.5 T. $(NaPO_3)_6$. — Glasartige M., aus deren wssr. Lsg. schwieriger als aus der des tetraphosphors. Salzes Kristalle erhalten werden. FLEITMANN u. HENNEBERG. Vgl. Bd. I, Tetraphosphate.

Aus einer Lsg., welche *pyrophosphors.* und *hexametaphosphors. Natrium* enthält, kristallisiert kein Doppelsalz. FLEITMANN u. HENNEBERG.

N. *Metaphosphorsaures Natrium.* a) *Monometaphosphorsaures.* $NaPO_3$. — 1. Bildet sich stets, wenn NaOH mit wenig überschüssiger H_3PO_4 stark erhitzt wird. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 361). — 2. Erhält man $Na_2H_2P_2O_7$ oder NaH_2PO_4 einige Tage zwischen 205 und 244°, so behält es nur noch 2.73 und nahe bei 315° nur noch 0.37 % W. und läßt beim Auflösen in W. 7 bis 18 % Natriummonometaphosphat als Rückstand, während die neutrale Lsg. ein Gemenge von $Na_4P_2O_7$ und $NaPO_3$ zu enthalten scheint. Durch stärkeres Erhitzen, nicht bis zum Glühen, wird ein dichtes schweres Pulver oder, falls das Salz schmilzt, eine harte schlackige M. erhalten, deren Pulver sich auch bei längerem Kochen fast gar nicht in W. löst. GRAHAM. Sie ist Natriummonometaphosphat. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Teilen $Na_4P_2O_7$ und NH_4Cl schnell bis zum Rotglühen, wobei NH_3 und NH_4Cl entweichen und ein Gemenge von NaCl mit Natriummonometaphosphat bleibt. Diesem entzieht man das NaCl durch Auskochen mit verdünntem Alkohol. JAMIESON (*Ann.* **59**, 350). — 4. Man erhitzt 2 T. $NaNO_3$ mit 1 T. sirupsdicker H_3PO_4 bis zum Zusammenschmelzen. MADDRELL (*Ann.* **61**, 63; *J. B.* **1847** u. **1848**, 355). — 5. Nach v. KNORRE (*Z.* [illegible] **24**, (1900), 397) gibt nur die folgende Methode konstante hohe [illegible] Eine Lsg. [illegible] g $NaNO_3$ in 25 ccm W. wird mit 42 ccm [illegible] Gew. 1.3, [illegible] ccm) versetzt, auf dem Wasserbade ein- [illegible] der Rüc[illegible] Stunden auf 330° erhitzt. Bei Anw. von [illegible] nicht a[illegible] getrieben, ein Ueberschuß von HNO_3 verringert

die Ausbeute. — Weißes, in W. unl. Pulver, dem Kaliumsalz (S. 141) sich ähnlich verhaltend und wie dieses in Säuren löslich. MADDRELL. In Essigs. schwer l., in Mineralsäuren, besonders beim Erwärmen im Gegensatz zu MADDRELL's Angaben ll. Spurenweise auch in W. l. v. KNORRE. Nach GRAHAM sind Säuren ohne Wirkung, wäßrige Alkalien entziehen bei längerer Digestion nur einen Teil der H_3PO_4 und zwar nach LIEBIG als Alkaliorthophosphat. Schmilzt in der Glühhitze zu hexametaphosphors. Salz. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* **65**, 334). Schmp. 617°. CARNELLEY (*J. Chem. Soc.* **33**, 273). — $NaPO_3$ vermag aus Metaphosphorsäure kein W. auszutreiben, FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* **65**, 334). Es wird durch Glühen im CS_2-Dampfe nicht verändert. W. MÜLLER (*Pogg.* **127**, 428). Wird durch vielwöchentliches Stehenlassen mit übersch. Mengen von KCl oder NH_4Cl allmählich in das entsprechende K- oder NH_4-Salz übergeführt. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 463).

			JAMIESON.	MADDRELL.
Na_2O	62.1	30.39	30.00	30.12
P_2O_5	142	69.61		
$NaPO_3$	204.1	100.00		

b) *β-(mono?)metaphosphorsaures Natrium.* $NaPO_3,1.5H_2O$. — Man neutralisiert eine Lsg. von fester Metaphosphorsäure mit Na_2CO_3, wobei sich zuerst $Na_2HPO_4,12H_2O$ abscheidet. Die Mutterlauge wird bei 50° stark eingeengt, und abgesaugt. Auf Thon zu trocknen. Mikroskopische Kristalle, die sich feucht sehr leicht in saures Orthophosphat verwandeln. Enthielt 21.7% H_2O, 65.7% P_2O_5. ($NaPO_3,1^1/_2H_2O$ sollte zwar 20.92 H_2O, aber nur 55.02 P_2O_5 enthalten. EPHR.). TAMMANN (*J. prakt. Chem.* **45**, (1892) 430).

c) *Dimetaphosphorsaures Natrium.* $(NaPO_3)_2,2H_2O$ (FLEITMANN), *Tetrametaphosphorsaures*, $(NaPO_3)_4,4H_2O$, (WARSCHAUER). — 1. Man zerlegt Kupferdimetaphosphat, FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 246; *J. B.* **1849**, 236), oder Mangan-, Zink- oder Kobaltdimetaphosphat, TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 421), durch nicht überschüssige Lsg. von Na_2S nahe bei Siedehitze und verdampft das Filtrat zur Kristallisation. FLEITMANN. Vollständiger geht die Umsetzung vor sich, wenn man das staubfein gepulverte Kupfersalz in die Lösung der berechneten Menge Na_2S in kleinen Portionen einträgt. WARSCHAUER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 137). — 2. Durch Verdunsten einer mit NaOH neutralisierten Lsg. der freien Säure in spießförmigen Kristallen. Kann von beigemengtem Pyrophosphat, welches ein Trübewerden des entwässerten Salzes bedingt, durch fraktionierte Fällung mit A. gereinigt werden, da Pyrophosphat in A. leichter lösl. ist. WARSCHAUER. Der A. fällt das Salz je nach Konz. der Lsg. als Pulver oder bei langsamerem Zusatz zu einer verdünnteren Lsg. in schönen Nadeln. — Verliert das Kristallwasser bei 100°; beim Erhitzen über freier Flamme ohne Aufblähen, schmilzt bei anfangender Glühhitze und liefert bei raschem Erkalten Natriumhexametaphosphat. Dabei treten weder $(NaPO_3)_1$, noch $(NaPO_3)_3$ als Zwischenprodukte auf; unmittelbar vor dem Schmelzen ist das Salz noch unverändertes $(NaPO_3)_2$. — Das entwässerte Salz nimmt aus der Luft begierig W. auf und erhitzt sich beim Befeuchten mit W. Das kristallisierte Salz löst sich in 7.2 T. W., nicht reichlicher in heißem; die neutral reagierende Lsg. verändert sich nicht bei monatelangem Stehen, sie wird bei anhaltendem Kochen sauer und erzeugt dann rasch zunehmende Mengen von Orthophosphorsäure. Löst sich sehr leicht in konz. HCl und kristallisiert auf Zusatz von A. unverändert; Kochen mit Säuren, am raschesten mit H_2SO_4, erzeugt Orthophosphorsäure. Wird aus der mit NaOH vermischten Lsg. durch Abdampfen unverändert erhalten. Löst sich nicht in starkem, nur spurenweise in verdünntem Alkohol. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 246; *J. B.* **1849**, 236). — Molekular-

gewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in Wasser 121. JAWEIN u. THILLOT (*Ber.* **22**, (1889) 655).

Leitfähigkeit bei 18.2° (aus Kupferdimetaphosphat dargest.)

v	10	20	40	80
$\lambda\,10^6$	535	602	673	741. TAMMANN.

Ausführlichere Angaben über Leitfähigkeit nebst Temperaturkoeffizienten und Gefrierpunktserniedrigung: TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 124).

Leitfähigkeit bei 25°	TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, 127).	WARSCHAUER.
$v = 32$	76.2	85.6
$v = 1024$	115.2	126.2

Ueberführungszahl des Kations 0.57; des Anions 0.42. WARSCHAUER.

Aus diesen Zahlen schließt WARSCHAUER, daß das Natriumdimetaphosphat FLEITMANN's in Wirklichkeit das doppelte Molekül besitzt, also als Natriumtetrametaphosphat zu bezeichnen ist.

					WARSCHAUER.			
		FLEITMANN.	TAMMANN.		Nach 1.		Nach 2.	
$[Na_2O]_4$	62.1	25.86	—		25.91	25.95	25.94	25.90
$[P_2O_5]_4$	142	59.14	59.18		58.99	59.04	59.02	59.05
$[2H_2O]_4$	36	15.00	15.44	15.39	15.27	15.16	15.11	15.08
$[NaPO_3]_4.[H_2O]_4$	240.1	100.00			100.17	100.15	100.07	100.03

d) *Trimetaphosphorsaures Natrium* (FLEITMANN, v. KNORRE, WIESLER); *dimetaphosphorsaures* nach TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 424). $[NaPO_3, 2H_2O]_x$. — *Bildung* s. Bd. I, 2, *Trimetaphosphate.* — 1. Man erhitzt $NaNH_4HPO_4$ gleichförmig und langsam nicht bis zum Schmelzen, am besten, indem man die festgewordene M., während sie noch sauer reagiert, zerreibt und unter Umrühren weiter erhitzt, so daß sie nicht zusammenbackt und noch eine schwach saure Reaktion zeigt. Der Rückstand mit k. W. ausgezogen und vom ungelöst bleibenden Natriummonometaphosphat abfiltriert, liefert eine Lsg., aus der beim Verdunsten bei 30° Kristalle anschießen. FLEITMANN u. HENNEBERG. So erhalten mit 1% eines anderen Natriummetaphosphats verunreinigt, welches mit $AgNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, und den Sulfaten von Mn, Ni, Co und Zn flockige voluminöse Ndd. gibt, die sich im Ueberschuß des Fällungsmittels oder des Salzes nicht lösen. Durch fraktionierte Fällung mit A. rein zu erhalten, TAMMANN. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 378); besser, indem man die recht verdünnte Lsg. mit $Pb(NO_3)_2$ versetzt und von den ausfallenden Nd. sofort abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert dann reines trimetaphosphorsaures Blei. v. KNORRE. — 2. Man läßt eine größere Menge geschmolzenes Natriumhexametaphosphat sehr langsam abkühlen, wodurch sie schön kristallinisch wird, und laugt mit nicht zu viel warmem W. aus. Hierbei entstehen zwei Schichten, deren obere, größere Natriumtrimetaphosphat, deren untere Hexametaphosphat enthält, welche sich erst bei Zusatz von viel W. mischen. FLEITMANN u. HENNEBERG. — Wird nur schwierig nach Darst. 2. durch Schmelzen und langsames Abkühlen des hexametaphosphors. Natriums erhalten, wobei auch zu beachten ist, daß das beim Erstarren sich ausdehnende Salz den Tiegel leicht zersprengt. Leichter nach Darst. 1, welche Methode bei richtiger Ausführung fast ausschließlich Natriumtrimetaphosphat und nur 5% des Ganzen an Natriummonometaphosphat liefert. LINDBOM (*Lunds Univers. Årskrift* **1873**, X). — 3. Man mischt $Na_2HPO_4,12H_2O$ mit NH_4NO_3 im Verhältnis 1 : 3 und erhitzt die Mischung 6 Stunden auf 300°, löst den Rückstand in kaltem Wasser, filtriert und läßt kristallisieren. (Beste Methode.) v. KNORRE. — Durch Umkristallisieren schöne, glänzende, vollkommen durchsichtige Rhomboeder. TAMMANN. — Trikline Prismen von 84°30′ mit Basis, welche mit den Prismenflächen 73°30′ und 170° bildet. H. KOPP. Spez. Gew. 2.476. CLARKE (*Americ. J. sci.* (*Sill*) [3] **14**, 281). Schmeckt kühlend, rein salzig. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* **65**, 307; *J. B.* **1847** u. **1848**, 357). Reagiert gegen Methylorange und Phenolphtalein neutral. v. KNORRE. Spez. Wärme

zwischen 17 und 445° 0.217. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, 1, 289). — Die Kristalle verlieren über konz. H_2SO_4 24.63, bei 100° im Wasserbade 24.94, beim Schmelzen dann noch 1.18 % Wasser. Sie schmelzen beim Erhitzen nicht in ihrem Kristallwasser, lösen sich in 4.5 T. k. W., welche Lsg. erst durch Kochen sauer wird. Die Lsg. wird beim Erwärmen und bloßen Aufkochen nicht sauer, zur völligen Zersetzung zu Orthophosphat ist mehrmaliges Eindampfen mit Säure notwendig. WIESLER (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 182). — Ueberführungszahl des Anions 0.590, des Kations 0.410. WIESLER. Aeltere Werte: HITTORF (*Pogg.* **106**, 337). Wanderungsgeschwindigkeit des Anions 70.4. WIESLER. Dissoziiert vollständig. TAMMANN (*Z. physikal. Chem.* **6**, (1890) 124). Ausführliche Angaben über Leitfähigkeit nebst Temperaturkoeffizienten, sowie über Gefrierpunktserniedrigung daselbst. Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in wssr. Lsg. 103. JAWEIN u. THILLOT (*Ber.* 22, (1889) 655).

Leitfähigkeit:

v	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	Δ_{1024}-Δ_{32}
λ	48.5	57.9	65.7	73.9	83.6	89.5	97.9	105.9	109.5	118.7	123.4	32.9

Das Trimetaphosphat ist also das Salz einer dreibasischen Säure. v. KNORRE. Sehr ähnliche Werte, $\Delta = 30.1$, fand WIESLER.

Leitfähigkeit bei 19.4°:

	v	10	20	40	80	160
Dargest. nach 1. u. gereinigt:	$\lambda 10^3$	634	705	768	825	878
Dargest. n. 2:	$\lambda 10^3$	632	694	758	828	889

TAMMANN.

Unl. in starkem und kaum in verd. Alkohol. FLEITMANN u. HENNEBERG (*Ann.* **65**, 307; *J. B.* 1847 u. 1848, 357).

	Kristalle.		FLEITMANN u. HENNEBERG.	TAMMANN.	WIESLER.	LINDBOM.	v. KNORRE.
$3Na_2O$	186.3	22.49	22.43		22.27	21.63	—
$3P_2O_5$	426	51.43	51.80		51.44	51.79	51.39
$12H_2O$	216	26.08	25.94	25.60	26.06	26.03	25.91
$(NaPO_3)_3,6H_2O$	828.3	100.00	100.17		99.77	99.45	

e) *Tetrametaphosphorsaures Natrium.* (? vgl. unten), WARSCHAUER. $(NaPO_3.4H_2O)_4$. — Wird durch Zers. von tetrametaphosphors. Kupfernatrium, tetrametaphosphorsaurem Pb, Cd oder Bi mit einer Lsg. von Na_2S gebildet, ist aber schwierig von gleichzeitig gebildetem Sulfid zu trennen. Uebergießt man feingepulvertes Bleitetrametaphosphat mit einer Lsg. von Na_2S, so erwärmt sich die Mischung und quillt zu einem schwarzen zähen elastischen Kuchen auf, welcher neben PbS tetrametaphosphors. Natrium enthält, selbst bei Zusatz von mehr als 100 T. W. schleimig bleibt und auf dem Filter kein Natriumsalz abfließen läßt. Nur bei Anwendung von unreinem Bleisalz, welches amorphes Salz beigemischt enthält, gelingt es durch starkes Verdünnen und Hinstellen das PbS zum Absitzen zu bringen und eine verd. Lsg. von $(NaPO_3)_4$ zu erhalten, aus welcher A. kautschukartige elastische Fäden fällt. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 354; *J. B.* 1849, 241). Setzt man das Bleisalz in ganz kleinen Portionen fein gepulvert unter intensiver Rührung hinzu, so kann man auch weniger verdünnte Sulfidlösungen verwenden. WARSCHAUER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 188). — Neutral; wird durch Abdampfen der wssr. Lsg. als durchsichtige, rissige, nicht hygroskopische M. erhalten, welche lufttrocken etwa 4 Mol. W. enthält. Schmilzt beim Erhitzen zu Natriumhexametaphosphat. FLEITMANN. — Ist nach WARSCHAUER kein Tetrametaphosphat, sondern ein höheres Polymeres. Seine Molekulargröße konnte zwar durch Leitfähigkeitsbestimmungen nicht ermittelt werden, da es mit zunehmender Verdünnung zerfällt, doch zeigt das wahre tetrametaphosphorsaure Natrium, (FLEITMANN's Dimetaphosphorsaures Natrium, S. 402), andere Eigenschaften. WARSCHAUER (Z. *anorg. Chem.* 36, (1903) 188).

f) *Hexametaphosphorsaures Natrium.* $(NaPO_3)_6$. — 1. Man erhitzt Na_2P_2O im Platintiegel zuerst bei gelinder Temp., welche man sp Rotglut steigert und kühlt dann schnell ab. LÜDERT (1894), 23). — 2. Bildet sich durch Erhitzen von NaH bis zum Schmelzen, auch anscheinend aus den übr $(NaPO_3)_x$ durch Schmelzen. Die geschmolzene

Erkalten zu einem wasserhellen Glase (bei langsamem Erkalten kann trimetaphosphors. Salz entstehen) von fadem süßlichem, nicht saurem Geschmack, welches Lackmus (nicht oder kaum, H. ROSE) rötet, an der Luft zerfließt und sich im W. ohne Wärmeentwicklung löst. PROUST. FLEITMANN. Das Salz GRAHAM's (*Pogg.* **32**, 56) ist nicht rein. Wahres Hexametaphosphat kann nur erhalten werden, wenn man das GRAHAM'sche Salz in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. gießt, und den entstehenden kristallinischen Nd. von einem gleichzeitig ausfallenden terpentinartigen Oel, welches die Verunreinigungen enthält, trennt, worauf man aus ihm durch NaCl das Na-Salz regeneriert. TAMMANN. Verhält sich bei der Elektrolyse wie $Na_4P_2O_7$. BURCKHARD. — Sll. in W. mit schwach saurer Reaktion, beim Verdunsten bei 38° bleibt ein klebriger Rückstand, der zu einem durchsichtigen Gummi eintrocknet. Dieser enthält nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 9.79 % Wasser (1 Mol. = 8.11), bei 204° 7.6 %, ist aber $Na_4P_2O_7$ geworden. Die Lsg. des geglühten Salzes verändert sich nicht bei längerem Aufbewahren, auch nicht beim Kochen mit NaOH, wohl aber wird bei völligem Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes orthophosphors. Salz gebildet. GRAHAM (*Pogg.* **32**, 56). Bleibt bei Luftabschluß lange Zeit unverändert. LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* **5**, 24). Löst man bei höherer als Zimmertemp. (z. B. bei 40°), so tritt geringe Zersetzung ein, die einmal dargestellte Lsg. ist aber beständig. LÜDERT. — Molekulargewicht in wssr. Lsg. durch Gefrierpunktserniedrigung: 404, 417. JAWEIN u. THILLOT (*Ber.* **22**, (1889) 655).

Leitfähigkeit bei 25°:

ν	32	64	128	256	512	1024	Δ
λ	31.2	34.1	37.1	41.2	47.2	53.4	22.2

WIESLER (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 206). Aeltere Werte: TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 130). Zerfällt in Lösung in 7 Jonen. TAMMANN. — Sll. in A. GRAHAM. Wird aus der Lsg. durch A. langsam ölig gefällt. LÜDERT.

Geschmolzenes Natriumhexametaphosphat löst (wie Boraxglas (S. 418)) viele Metalloxyde und dient daher wie dieses zu Lötrohrproben. Kristallinische Ausscheidungen, welche die durch Flattern undurchsichtig gemachten Phosphorsalzperlen zeigen, sind entweder, wie bei der Kieselsäure, die Oxyde oder Säuren selbst, oder wie bei der Titansäure phosphors. Verbindungen. S. besonders phosphors. Titansäure.

g) *Neues Metaphosphat von* TAMMANN. — Beim Auflösen der Schmelze des GRAHAM'schen Salzes (f) in W. hinterbleibt vielfach ein aus gut ausgebildeten sechseckigen Kristallen bestehendes in W. unlösliches, in konz. Säuren schwer lösl. Pulver, welches sich, im Gegensatz zu dem unl. Salz MADDRELLS beim Behandeln mit KCl-Lsg. zu regelmäßig begrenzten, parallel liegenden Stäbchen des analogen K-Salzes umsetzt. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45. (1892) 467). — Nach v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 401) brauchen die beiden neuen unl. Phosphate TAMMANN's (vgl. auch d) und f) nicht notwendig verschieden von dem altbekannten zu sein; ihr abweichendes Verhalten kann von der äußeren Beschaffenheit bedingt werden, zumal die Umsetzungsprodukte mit NH_4Cl identisch sind.

h) *Dinatriumtetranatriumhexametaphosphat.* $Na_2Na_4(PO_3)_6$. — Man behandelt die von MADDRELL durch Zusammenschmelzen von Karbonaten mit Orthophosphorsäure erhaltenen Metaphosphate des Ag, Cd, Ba, Pb oder Bi mit übersch. Na_2S-Lsg. Elastische Massen, in H_2O lösl., daraus, nach Filtration des Metallsulfids mit A. fällbar und so vom übersch. Na_2S zu trennen. Die Lsg. in H_2O ist äußerst zäh, bei Gehalt von 3 % schon

...nd (ähnlich einem Colloid) durch NaCl gefällt.
im Uebersch. des Metaphosphats lösl.,
$CuCl_2$, LiCl und $HgCl_2$
rtig, beim Ueber-
lösl.

Leitfähigkeit bei 18.8°:

v	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	höher
$\lambda\,10^6$	769	840	900	951	1001	1060	1118	1164	1206	1259

TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 438).

Aus der Leitfäh. schließt TAMMANN, daß zwei Na-At. anders gebunden sind, als die übrigen vier; gegen chemische Reagentien sind jedoch alle Na-At. gleichmäßig austauschbar. Vgl. auch *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 134.

Natrium, Phosphor und Stickstoff.[1]

A. *Phosphornatrium-Ammoniak.* — $NaP_3,3NH_3$. — Darst. vgl. Phosphornatrium, (S. 384). Orangerote, amorphe Masse. HUGOT (*Compt. rend.* **121**, (1895) 206).

B. *Amidophosphorsaures Natrium.* a) *Neutrales.* $NH_2.PO_3Na_2$. — Man behandelt NaOH mit einem Ueberschuß von b). Der Ueberschuß bleibt ungelöst. Nadeln oder Prismen, äußerst löslich in W., nicht hygroskopisch. Wird durch A. als Oel gefällt. CO_2, sogar das der Luft, zersetzt in saures Salz und Na_2CO_3. STOKES (*Americ. Chem. J.* **15**, (1893) 205).

b) *Saures.* $NH_2.PO_3NaH$, 0.25 (?) H_2O. — Man kocht den Amidophosphorsäurediphenyläther zehn Minuten lang mit konz. NaOH und säuert dann unter Eiskühlung mit Essigsäure an. Der ausfallende Nd. wird mit A. gewaschen, in NH_3 gelöst und wieder mit Essigsäure gefällt. Sandiges Pulver, bestehend aus wohl ausgebildeten hexagonalen Platten oder Prismen ohne Pyramiden, manchmal symmetrische Doppelpyramiden ohne Prisma. Schwer löslich in k. W., unl. in A. Wird beim Kochen mit W. verseift, langsam sogar schon in der Kälte, sehr schnell in warmen verd. Säuren. Verliert beim Glühen NH_3 und hinterläßt einen glasigen Rückstand von Hexametaphosphat. Wird aus der ammoniakalischen Lsg. durch CO_2 wieder ausgefällt, ebenso, wenn das NH_3 durch einen Luftstrom vertrieben wird. — Der Kristallwassergehalt ist manchmal noch geringer; er verseift einen Teil des Salzes noch nicht bei 100°, wohl aber bei 150°. STOKES.

	ber. für $NH_2.PO_3NaH,{}^1\!/_4H_2O$	STOKES. Gefunden
P	25.11	25.08
N	11.36	11.41
Rückstand ($NaPO_3$)	82.54	82.43

C. *Diamidophosphorsaures Natrium.* — Sll., nicht kristallinisch. STOKES (*Amer. Chem. J.* **16**, 123).

D. *Trinatriumimidodiphosphat.* — Die durch Umsetzung des entsprechenden Ag-Salzes mit NaCl entstehende Lsg. hat alkalische Reaktion. Sie trocknet beim Verdunsten zu einer gummiartigen M. ein, und wird durch A. als nicht kristallisierender Sirup gefällt. Leichter lösl. in verd. A. als Natriumpyrophosphat. STOKES (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 659).

E. *Trinatriumdiimidotriphosphat.* $P_3N_2O_8H_4Na_3$. — 1 Mol. trimetaphosphimsaures Natrium (G) wird in 15 T. k. W. gelöst, mit 3 Mol. HNO_3 von 15% versetzt, und eine Woche lang bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen. Darauf wird mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und mit einer Magnesiamischung versetzt, welche aus 35 g NH_4NO_3, 100 g krist. $Mg(NO_3)_2$, Auffüllen mit W. auf 1 Lit. und Zusatz von NH_3 bis zu schwachem Geruch dargestellt war. Hierdurch werden Ortho-, Pyro-, und Imidodiphosphorsäure gefällt. Man filtriert möglichst rasch ohne auszuwaschen, neutralisiert das Filtrat mit HNO_3 und fällt mit $AgNO_3$ in gutem Ueberschuß, da sonst das Silbersalz nicht vollständig ausfällt. Zur Reinigung von noch darin ent-

[1] Die Verbindungen B. bis M. sind nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Phosphorsäureradikale geordnet, die Unterabteilungen nach der Anzahl der N-Atome. Ueber die Konstitution der hier abgehandelten Verbindungen vgl. Bd. I, Abt. 2.

haltenem Imidodiphosphat wird es abfiltriert, etwas ausgewaschen, in möglichst wenig W. gelöst, und wieder mit Magnesiamischung versetzt. Aus der wieder abgesaugten Lsg. wird das Ag-Salz durch Neutralisation mit HNO_3 und Zusatz von etwas $AgNO_3$ ausgefällt, mit überschüssigem NaCl behandelt, nach Ansäuern mit Essigsäure das AgCl abfiltriert, das Na-Salz durch Zusatz des gleichen Vol. A. gefällt, und durch mehrfaches Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigt. — Ll. in W., die Lsg. gibt beim Verdunsten undeutliche Prismen; wenn mit A. gefällt meist körnig, bei sehr langsamem Fällen mikroskopische, flache Prismen oder rhombische Platten. Enthält Kristallwasser, welches bei 100° entweicht. — Wird durch $BaCl_2$ in nicht zu verdünnter Lsg. in mikroskopischen Kügelchen gefällt, die ll. in k. konz. NaCl sind; kocht man diese Lsg., so erhält man einen kristallinischen Nd., welcher wahrscheinlich ein Ba-Na-Doppelsalz ist. STOKES (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 656).

		STOKES.
P	28.89	28.73
N	8.72	8.77
Na	21.45	20.69

F. *Amidodiimidotriphosphorsaures Natrium.* $P_3N_3O_7H_4Na_4,H_2O$. — 1. Man löst trimetaphosphimsaures Natrium (G.) in einem Ueberschuß von NaOH, konzentriert und läßt erkalten. So dargestellt breite Nadeln. — 2. Setzt man zu der noch nicht eingedampften Lsg., selbst wenn dieselbe noch nicht erhitzt war, A., so fällt das Salz als Sirup, welcher von selbst erst allmählich, durch Impfen sofort zu feinen farblosen Nädelchen erstarrt. — Wird durch Waschen mit A. von überschüssigem NaOH befreit, dann gut abgepreßt und an der Luft getrocknet. Der reichliche Kristallwassergehalt, der sich nicht genau bestimmen ließ, entweicht im Vakuum bis auf 1 Mol., das auch bei 100° nicht fortgeht. — Sehr unbeständig, wird auch in festem Zustande von CO_2 zersetzt. Kann durch mehrfaches Lösen in W. und Fällen mit A. wieder in trimetaphosphimsaures Natrium verwandelt werden. STOKES (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 642).

	Berechnet	STOKES. Gefunden Nach 1	Nach 2
P	25.76	25.34	25.60
N	11.66		11.96
Na	25.51	25.60	25.76

G. *Trimetaphosphimsaures Natrium. α-Salz)* $P_3N_3O_6H_3Na_3,4H_2O$. — 1. Aus dem Silbersalz mit NaCl. — 2. Man schüttelt eine Lsg. von 30 g Triphosphonitrilchlorid in 150 ccm alkoholfreiem Ae. mit einer Lsg. von 110 g krist. Na_2CO_3 in 200 ccm Wasser. Nach 15 Stunden beginnt die Ausscheidung des Na-Salzes, welche nach 18 Stunden beendet ist; jedoch setzt man vorteilhaft das Schütteln noch einige Zeit fort. Man wäscht mit 50 %igem A. aus, löst in W., und fällt wiederum mit A. — Verliert im Vakuum W., desgl. bei 100° 3 Mol. (gef. 14.05; Rechn. 14.38). 1—2 mm große orthorhombische Prismen. Beobachtete Flächen: $\infty P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$, ∞P. Gemessen: $P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$ = cr. 130°. Die Fläche ∞P ist nicht stets vorhanden. Die Kristalle sind, besonders bei raschem Ausfällen mit A. oft nach der Hauptachse verlängert. 100 T. W. lösen bei 20° 18.3 T. des Salzes; in der Hitze leichter lösl., kristallisiert aus heißen Lsgg. nur langsam. Große Kristalle, dekrepitieren beim Lösen in h. W. Reagiert gegen Lackmus neutral, gibt beim Erhitzen W., dann NH_3 ab, und schmilzt zu einem klaren Glase. Wird von kochendem W. nur wenig zersetzt, Alkalien entwickeln selbst in der Hitze nicht erhebliche Mengen von NH_3, zersetzen aber doch bei sehr langer Einwirkung. STOKES (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 629).

	Berechnet	STOKES. Gefunden
P	24.79	24.78
N	11.22	11.26
Na	18.91	18.44
H	2.94	3.01

β-Salz) $P_3N_3O_6H_3Na_3,H_2O$. — Kristallisiert bei Tempp. über 80°. — 1. Beim Kochen von festem *α*-Salz mit einer konz. Lsg. von $NaNO_3$. — 2. Bei langsamer Zugabe von kochendem A. zu einer kochenden Lsg. des *α*-Salzes. — 3. Beim Eingießen einer kochenden Lsg. des *α*-Salzes in eine kochende 25 %ige Lsg. von Natriumacetat. — Nadeln, unter dem Mikroskop flache Prismen, deren einer Begrenzungswinkel etwas mehr, der andere etwas weniger als 90° beträgt. Häufig schief abgeschnitten, wobei die Winkel dann ca. 45° betragen. Kann durch Kristallisieren aus k. W. in das *α*-Salz übergeführt werden. Verliert bei 100° kein W. STOKES.

	Berechnet	STOKES. Gefunden Nach 1.	Nach 2.
P	28.97	28.31	28.97
N	13.11		13.08
Na	21.51	21.86	21.19

H. *Triimidotetraphosphorsaures Natrium.* $P_4N_3O_{10}H_4Na_4$. — Kristallisiert gut in kleinen rhombischen oder sechsseitigen Plättchen, ll. in W., fast unl. in einer gesättigten Natriumacetatlsg. oder in verd. A. Gibt mit $Mg(NO_3)_2$ nur bei Gegenwart von NH_3 und NH_4Cl einen voluminösen Nd. STOKES (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 51; *Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 740).

I. *Tetrametaphosphimsaures Natrium.* a) $P_4N_4O_8H_4Na_4,2^1/_2(?)\,H_2O$. — Die freie Säure wird in wenig W. suspendiert und verd. NaOH oder Na_2CO_3 im Ueberschuß zugegeben, wobei Lsg. eintritt. Allmählich, manchmal erst beim Erwärmen, beginnt die Ausscheidung schiefbegrenzter flacher Prismen, die manchmal zu Zwillingen oder Vierlingen verwachsen sind. Das Filtrat scheidet beim Erhitzen noch weitere Mengen aus. — Konz. NaOH verwandelt die freie Säure in das Na-Salz, ohne sie zu lösen. Dasselbe wird aus seiner konz. Lsg. durch Zusatz von Alkali gefällt. In h. W. viel leichter lösl. als in k., durch A. als schleimiger Nd. fällbar. Verliert, im Vakuum getrocknet, bei 100° nichts an Gewicht. STOKES (*Americ. Chem. J.* **18**, (1896) 785).

	Berechnet	STOKES. Gefunden
P	27.62	27.66
Na	20.50	21.01

b) *Saures.* — Bei starkem Ansäuern der Lsg. von a) mit Essigsäure fällt ein körniger Nd. aus. STOKES.

K. *Pentametaphosphimsaures Natrium* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Man löst 4 T. Pentaphosphonitrilchlorid in ungefähr 20 T. alkoholfreiem Ae. und schüttelt mit einer Lsg. von 5 T. reinem NaOH in 20 T. W. ohne Anwendung von Korkstopfen. Wenn der Ae. frei von Chloronitriden ist, wird mit 2—3 Vol. A. gefällt, wobei das Salz als dicker Sirup ausfällt, der mit 60 %igem A. gut durchgerührt wird, und durch Lösen in W. und Fällen mit A. von NaCl befreit wird. Er wird sodann durch Kneten mit abs. A. entwässert, mehrere Stunden darunter stehen gelassen und im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet. Weißes, sandiges, amorphes Pulver, nicht hygroskopisch, zieht jedoch CO_2 an. Wird unter W. zuerst klebrig und löst sich dann unter bedeutender Wärmeentwicklung. Enthält 2 Mol. W., welche bei 100° nicht entweichen, und 5.4 Na-Atome. STOKES (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 44; *Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 740).

Berechnet	Stokes. Gefunden
P	28.23
N	12.88
Na	22.69

P : N : Na = 5 : 5.02 : 5.41

b) $P_5N_5O_{10}H_5Na_5,2H_2O$. — Man setzt zu einer Lsg. von a) fast soviel HNO_3 hinzu, wie nötig ist, um das vorhandene Uebermaß an Na zu neutralisieren, oder man neutralisiert mit Essigsäure gegen Phenolphtalein und fällt dann mit A. Reagiert stark alkalisch; verliert beim Umfällen aus W. mit A. etwas Alkali. Behält das Kristallwasser noch bei 100°. Entwickelt mit Alkali kein NH_3. Stokes.

	Berechnet	Stokes. Gefunden
P	28.64	29.12
N	12.96	13.25
Na	21.27	21.16

c) $P_5N_5O_{10}H_5Na_4H,2H_2O$. — Man löst a) in W. mit demselben Gewicht 80 %iger Essigsäure und fällt zweimal mit A. aus. Ist ähnlich b), reagiert aber neutral. Zersetzt sich allmählich mit Alkali. Verliert das Kristallwasser noch nicht bei 100°. Stokes.

	berechnet	Stokes. getrocknet bei 100° gefunden
P	29.85	30.02
Na	17.74	17.71

d) *Salze mit weniger als 4 At. Na* können nach Zusatz von genügend HNO_3 zu der Lsg. von a) und Ausfällen mit A. erhalten werden. Dieselben sind mehr klebrig, als sirupartig. Stokes.

L. *Hexametaphosphimsaures Natrium.* $P_6N_6O_{12}H_6Na_6,2H_2O$. — Durch Verseifung von Hexaphosphonitrilchlorid. Eigenschaften ähnlich denen des Pentametaphosphimats. (Vgl. K.) Bei Ueberschuß von Alkali stabil, bei Untermaß von Alkali ziemlich leicht zersetzlich. Aus den mehr Alkali enthaltenden Verbindungen kann man das Salz mit 6 At. Na darstellen, indem man mit der ber. Menge HNO_3 neutralisiert und mit A. ausfällt. Bei Gegenwart von viel Essigsäure fällt ein Salz mit etwa 4.6 At. Na. Stokes (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 53; *Americ. Chem. J.* **20**, (1898) 740).

	getrocknet bei 100° berechnet	Stokes. gefunden
P	29.02	29 16
N	13.14	13.29
Na	21.31	21.43

M. *Amidoheximidoheptaphosphorsaures Natrium.* $P_7N_7O_{15}H_{8 \cdot 75}Na_{7 \cdot 43},2H_2O$. — Darst. und Eigenschaften analog denen des Natriumpenta- und Hexametaphosphimats. Stokes.

	im Vakuum getr. bei 100° berechnet	Stokes. gefunden
P	28.16	28.31
Na	22.19	22.31

N. *Orthophosphorsaures Natriumammonium.* a) $(NH_4)_5Na(PO_4)_2,6H_2O$. — Durch Umkristallisieren von c) aus heißem konz. NH_3. — Körnige, schwach glänzende Kristalle, welche beim Glühen ein Gemenge von $NaPO_3$ mit HPO_3 hinterlassen. Beim Erhitzen mit PbO beträgt der Ver[illegible] (Rechn. 57.60). Uelsmann (*Arch. Pharm.* [2] [illegible]

$5(NH_4)_2O$	260
Na_2O	62.1
$2P_2O_5$	284
$12H_2O$	216
$(NH_4)_5Na(PO)_2,6H_2O$	822.1

b) $(NH_4)_2NaPO_4$,4 (oder 5) H_2O. — Wird aus der kalt gesättigten Lsg. von Phosphorsalz durch starkes NH_3 in perlglänzenden Blättchen gefällt, und kristallisiert aus der Mischung von 1 Vol. Phosphorsalzlsg. mit 2 bis $2^1/_2$ Vol. Ammoniakwasser von 0.96 spez. Gew. bei wochenlangem Stehen neben NH_4Cl und CaO in platten perlglänzenden Säulen. Mit NH_3 auszuwaschen. — Geht beim Liegen an der Luft durch Verlust von NH_3 in c) über, auch läßt es aus seiner wssr. Lsg. beim Verdunsten c) anschießen. UELSMANN.

			UELSMANN.
$2(NH_4)_2O$	104	23.01	22.98
Na_2O	62.1	13.71	
P_2O_5	142	31.42	31.44
$8H_2O$	144	31.86	32.51
$(NH_4)_2NaPO_4,4H_2O$	452.1	100.00	

			UELSMANN.
$2(NH_4)_2O$	104	21.31	21.00
Na_2O	62.1	12.70	12.71
P_2O_5	142	29.10	29.20
$10H_2O$	180	36.89	37.08
$(NH_4)_2NaPO_4,5H_2O$	488.1	100.00	99.99

Das Salz mit 5 Mol. H_2O wurde unter anscheinend gleichen Umständen zufällig erhalten.

c) $(NH_4)NaHPO_4$. *Phosphorsalz. Sal microcosmicum.* α) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Findet sich als *Stercorit* im Guano, HERAPATH (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 70; *Dana's Syst.* 6. Aufl. 826), und scheidet sich aus menschlichem Harn, dessen Harnstoff in Ammoniumkarbonat übergegangen ist, beim Abdampfen aus. — 1. Man löst 5 T. $Na_2HPO_4,12H_2O$ nebst 2 T. kristallisiertem $(NH_4)_2HPO_4$ in h. W. und kühlt ab, nötigenfalls unter Zusatz von etwas NH_3. — 2. Man löst in h. W. 6 bis 7 T. $Na_2HPO_4,12H_2O$ und 1 T. NH_4Cl und kühlt ab. BERZELIUS. So erhält man ein mit NaCl verunreinigtes Salz. WITTSTEIN, außer wenn man umkristallisiert. — Große wasserhelle Säulen des monoklinen Systems. Fig. 30, a u. b. Meist herrscht das Prisma ∞P (p) vor (vorn *38°44′, seitlich 141°16′), dessen vordere scharfe Kante durch $\infty P\bar{\infty}$ (a) abgestumpft wird. Zwischen a und p die schmalen Flächen $\infty P3$ (n). An den Enden der Prismen 0P (c), $-^1/_2P$ (o), $^1/_2P$ (x), $-P\bar{\infty}$ (r), $-2P\bar{\infty}$ (s), $P\bar{\infty}$ (w), $2P\bar{\infty}$ (v). n : n vorn = 91°38′; a : c = *91°18′; a : s = 145°43′; a : w = *116°8′; p : a = 109°22′; n : a = 136°9′; p : n = 133°51′; a : r = 129°32′; c : r = 149°46′; c : s = 133°29′; r : s = 163°43′; a : v = 138°56′; c : w = 144°34′; c : v = 129°46′; v : w = 157°12′; p : o = 135°48′; c : o = 137°16′; p : x = 132°40′; c : x = 134°16′. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 19, 399). Spez. Gew. 1.554 SCHIFF, des Stercorits (mit 9 % Verunreinigungen) 1.6159. HERAPATH. — Die Kristalle schmecken salzig, frisch und etwas ammoniakalisch. PROUST. Sie verwittern oberflächlich an der Luft unter Verlust von etwas NH_3, schmelzen beim Erwärmen sehr leicht und verlieren zunächst neben sämtlichem NH_3 4 Mol. W., so daß NaH_2PO_4 hinterbleibt. GRAHAM. Bei stärkerem Erhitzen entweicht sämtliches W., der Rückstand (nach MITSCHERLICH 48.71 % betragend [Rechn. 48.79],) schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei raschem Erkalten zu glasartigem Natriumhexametaphosphat gesteht. Letzteres dient dann bei Lötrohrversuchen als Lösungsmittel vieler Körper. S. Natriumhexametaphosphat (S. 405). Schmilzt bei 79°, verliert in 3 Stunden bei 100° 0.6 % NH_3, geht bei 200° in $Na_2H_2P_4O_7$ über, enthält bei 280° bereits erhebliche Mengen $NaPO_3$, die letzten Reste des NH_3 entweichen aber auch bei 310° nur langsam. Die Bildung von unl. $NaPO_3$ beginnt bei ca. 245°, die von lösl. Trimetaphosphat bei 240°. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 388). — Ll. in W., auch diese Lsg. verliert beim Erhitzen NH_3. — Optische Refraktion der verd. Lsg.: $\mu = 0.303$. Molekularrefraktion $(\mu \cdot M) = 45$. DOUMER (*Compt. rend.* **110**, 41).

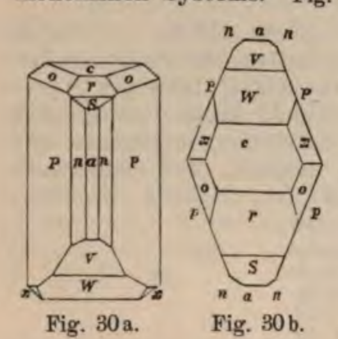


Fig. 30a. Fig. 30b.

			RIFFAULT.
$(NH_4)_2O$	52	12.44	13.76
Na_2O	62.1	14.85	14.87
P_2O_5	142	33.96	34.49
$9H_2O$	162	38.75	6.88
$NH_4NaHPO_4,4H_2O$	418.1	100.00	100.00

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Durch freiwilliges Verdunsten aus der Mutterlauge von α) zufällig erhalten. — Lange, teils einzelne, teils zu Gruppen vereinigte Säulen, die beim Liegen an der Luft ohne Ammoniakverlust verwittern. UELSMANN.

			UELSMANN.
$(NH_4)_2O$	52	11.45	11.70
Na_2O	62.1	13.66	
P_2O_5	142	31.28	31.63
$11H_2O$	198	43.61	43.23
$NH_4NaHPO_4,5H_2O$	454.1	100.00	

O. *Natrium-Ammoniumsesquiphosphat.* $3(Na_2O,H_2O),3[(NH_4)_2O,H_2O)],4P_2O_5,6H_2O$. — Vgl. das reine Natriumsalz, S. 394. Sehr unbeständig, zersetzt sich mit großer Leichtigkeit bei Gegenwart von W. in saureres und basischeres Salz. FILHOL und SENDERENS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 650).

P. *Pyrophosphorsaures Natrium-Ammonium.* $(NH_4)_2Na_2P_2O_7,5H_2O$. — Aus $Na_2H_2P_2O_7$ und NH_3 durch Verdunsten neben CaO und NH_4Cl. — Anscheinend monokline Prismen, welche beim Kochen ihrer wssr. Lsg. NH_3 verlieren. Ll. in W. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 142; *J. B.* **1847** u. **1848**, 347).

			SCHWARZENBERG.
$2NH_3$	34	9.82	10.18
Na_2O	62.1	12.92	17.70
P_2O_5	142	41.04	
$6H_2O$	108	31.22	
$(NH_4)_2Na_2P_2O_7,5H_2O$	346.1	100.00	

Q. *Metaphosphorsaures Natrium-Ammonium.* a) *Dimetaphosphorsaures.* $NH_4NaP_2O_6,H_2O$. — Man vermischt die wssr. Lösungen der einfachen Salze und läßt an der Luft verdunsten oder setzt Alkohol zu. — Die Kristalle gleichen dem Kaliumdimetaphosphat, verlieren ihr Kristallwasser völlig bei 110°, beim Glühen mit $Na_4P_2O_7$ 20.08 % NH_3 und W. (Rechn. 20.28). Sie lösen sich reichlicher als das Natriumsalz, weniger als Ammoniumdimetaphosphat in Wasser. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 340; *J. B.* **1849**, 239). —
b) *Hexametaphosphorsaures?* — Aus der Mischung von Natriumhexametaphosphat mit viel überschüssigem NH_4Cl fällt A. einen Sirup, in dem sich, wenn er durch wiederholtes Lösen und Fällen von NaCl und NH_4Cl befreit ist, wechselnde Mengen von Na und NH_3 finden. Jedoch wird auch bei wiederholtem Zusatz von NH_4Cl niemals alles Natrium entfernt, so daß die ammoniakreichsten Niederschläge nicht mehr als 5 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Na enthalten. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 361).

R. *Ammoniumtetranatriumpentametaphosphat.* $NH_4Na_4(PO_3)_5$. — Man gießt zu einer konz. Lsg. von Ammoniumpentametaphosphat eine konz. Lsg. von NaBr. Die sich sofort ausscheidende Emulsion sammelt sich zu einer weichen, halbflüssigen M., in der keine Kristallisation bemerkt wird. Durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit A. von NaBr zu reinigen. Leicht zu einer sehr zähen Flüssigkeit lösl.

Leitfähigkeit bei 16°:

v	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
$\lambda 10^7$	69	73	77	81	84	87	91	93	97	96

TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 456).

'um, Phosphor und Schwefel (Selen).

iqsaures [illegible] $2Na_2S,P_2O_3,5H_2O$. — Man fügt auf 0° [illegible] 7 % igen Natronlauge (933 ccm)

50 g Phosphorsesquisulfid, filtriert nach 3 Wochen und läßt im Laufe von Monaten im Vakuum verdunsten. Es kristallisiert zuerst Natriumsulfid, später a). Gibt mit Bleiacetat einen orangegelben Ndg. LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, (1884) 46). Auch bereits *Compt. rend.* **93**, (1881) 489.

	berechnet	LEMOINE. gefunden
2P	17.4	18.7
4Na	25.8	29.6
2S	18.0	17.4
10H	2.8	2.7

b) $3Na_2O,2H_2S,P_2O_3,2H_2O$. — Bei weiterem Verdunsten der Mutterlauge von a). Gibt mit Bleiacetat einen weißen Nd. LEMOINE.

	berechnet	LEMOINE. gefunden
2P	15.5	15.1
3Na	34.5	33.7
2S	16.0	16.3
8H	2.0	2.1

c) $3Na_2O,3H_2S,P_2O_3,3H_2O$. — Entstand ähnlich wie a) und b), unter nicht näher angegebenen Bedingungen. LEMOINE.

B. *Monothiophosphorsaures Natrium*, (*Schwefelphosphorsaures Natrium* von WURTZ) $Na_3PSO_3,12H_2O$. — 1. Man trägt in die mäßig konz. Lsg. von 6 Mol. NaOH 1 Mol. P_2S_5 ein, und fällt zur Trennung von Polysulfiden mit A., löst dann wieder in W., hält die Lsg. längere Zeit bei 90°, wobei Dithiophosphat unter H_2S-Entwicklung in Monothiophosphat verwandelt wird, konzentriert und kühlt ab. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 93). — 2. Wird nach Bd. I, 2, (s. u. Thiophosphorsäure) durch Einwirkung von NaOH auf Phosphorsulfochlorid erhalten. — Glänzende, sehr dünne hexagonale Kristalle, durch Vorherrschen von 0R tafelartig, an denen nur noch R und $-\frac{1}{2}$R beobachtet sind. Endkante von R = 75°40', von $-\frac{1}{2}$R = 99°50'. 0R : R = 114°13'; 0R : $-\frac{1}{2}$R = 131°59'; R : $-\frac{1}{2}$R = 127°50'. DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 482). Reagiert alkalisch. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 473; *J. B.* **1847** u. **1848**, 362). Schmilzt bei 60°, bildet leicht übersättigte Lösungen. KUBIERSCHKY. Löst sich leicht in kochendem W., daraus beim Erkalten kristallisierend. WURTZ. Die durch Säuren aus dem Salz abgeschiedene Thiophosphorsäure zerfällt nicht allein in H_3PO_4 und H_2S nach Bd. I, 2, sondern auch in H_3PO_3 und S. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 39).

			WURTZ.	KUBIERSCHKY.
3Na	69	17.42	17.85	
P	31	7.83	7.50	7.83
S	32	8.08	8.62	8.12
3O	48	12.12		
$12H_2O$	216	54.55	54.28	54.54
$Na_3PSO_3,12H_2O$	396	100.00		

C. *Dithiophosphorsaures Natrium.* $Na_3PS_2O_2,11H_2O$. — Man verfährt genau nach der Darstellungsweise 1. des Monothiophosphats, erwärmt aber die wssr. Lsg. der Alkoholfällung nur einige Zeit zur Zerstörung von Trithiophosphat auf 50 bis 55°, bis eine Probe mit $CoSO_4$ nicht mehr eine gelbe, sondern eine grüne Fällung gibt. Bildung von Monothiophosphat würde man durch den mit $CaCl_2$-Lsg. entstehenden Nd. nachweisen. Man fällt die so digerierte Lsg. wieder mit A., löst bei nicht über 40° und läßt durch Abkühlen kristallisieren. — Man kann auch statt des NaOH Natrium-hydrosulfid anwenden. — Bei raschem Kristallisieren feine, glänzen-
2 cm lange Nadeln, bei langsamem farblose, sechsseitig prismatische K
Schmilzt bei 45 bis 46°, bildet leicht übersättigte Lösungen. Zer
bei wenig höherer als Zimmertemp. allmählich unter Al
und Uebergang in Monothiophosphat und Phosphat.

		Kubierschky.
3Na	17.51	17.96
2S	16.24	16.34
P	7.87	7.87
2O	8.12	
$11H_2O$	50.25	49.49
$Na_3PS_2O_2,11H_2O$	99.99	

D. *Trithiophosphorsaures Natrium.* $Na_3PS_3O,10H_2O$. — Man erwärmt das bei nicht über 20° dargestellte Einwirkungsprodukt von P_2S_5 auf NaSH auf 25°, versetzt dann so lange mit A., daß die Lsg. eben noch klar bleibt und kühlt ab. Die harten, anscheinend homogenen Kristalle enthielten 20.59% S und 7.82% P, ferner 48.56% H_2O. Sie bestanden wahrscheinlich aus einem Gemisch von 52.73% $Na_3PS_3O,10H_2O$ und 47.27% $Na_3PS_2O_2,11H_2O$. Rechn. 20.58% S, 7.89 P, 48.20 H_2O. Kubierschky.

E. *Tetrathiophosphorsaures Natrium.* $Na_3PS_4,8H_2O$. — Darstellung durch Erhitzen von 1 Mol. P_2S_5 mit 3 Mol. NaCl gelingt nicht, da die Stoffe nicht miteinander reagieren. Glatzel (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 190). Bildet sich nach $3(Na_2S,9H_2O) + P_2S_5 = 2(Na_3PS_4,8H_2O) + 11H_2O$, wenn man ein Gemenge von 1 T. P_2S_5 und 10 T. $Na_2S,9H_2O$ (großer Ueberschuß des letzteren) in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetz zum Schmelzen bringt, wobei sich nur anfangs etwas H_2S entwickelt; sobald die Flüssigkeit kein P_2S_5 mehr enthält, (nach 10—20 Minuten) gießt man 10 T. W. hinzu, erwärmt die Lsg. noch kurze Zeit und filtriert sie möglichst heiß. Die aus der goldgelben Lsg. in 24 Stunden anschießenden Kristalle werden auf Fließpapier getrocknet. Nicht umkristallisierbar aus W., da hierbei H_2S-Entwicklung eintritt, umkristallisierbar aus dem sechsfachen einer Lsg. von 1 T. $Na_2S,9H_2O$ und 2 T. H_2O. — Wasserhelle, farblose oder weiße, geruchlose, monokline Kristalle. Je nach der Kristallisationsgeschwindigkeit dünn oder dick nadelförmig, blättrig oder körnig. Beobachtet $\infty P \cdot$, $-P \cdot$, P, zuweilen das Orthopinakoid $\infty \bar{P} \infty$, das die vordere und hintere Kante des Protoprismas schmal abstumpft. $-P$ ist stark, P schwach entwickelt. — Durch W. zersetzlich, in trockenem Zustande in verschlossenen Flaschen monatelang haltbar. Wird beim Erhitzen durch das Kristallwasser z. T. zersetzt, es hinterbleibt eine gelbe, feste M. — Säuren zersetzen unter H_2S-Entwicklung, konz. H_2SO_4 und besonders konz. HNO_3 scheiden S ab. Metallsalzlösungen bringen in der wss. Lsg. verschieden gefärbte Ndd. oder Färbungen hervor. Glatzel (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 65).

		Glatzel.			
3Na	18.56	18.32	18.93		
P	8.32	8.55	8.51		
4S	34.43	33.87	33.99		
$8H_2O$	38.69			39.02	38.74
$Na_3PS_4,8H_2O$	100.00				

F. *Schwefelnatrium mit metaphosphorsaurem Natrium.* — Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf bei Rotglut über $Na_4P_2O_7$, so wird unter Entweichen von Schwefel eine grauweiße halbgeschmolzene M. gebildet, die sich in W. löst und mit Säuren H_2S entwickelt. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren, erwärmt sich alsdann mit W. unter Freiwerden von H_2S und fällt nach Zusatz von Essigsäure Eiweiß nicht mehr. Enthält 11.32% Schwefel, der Formel und Bildung $2Na_2O,P_2O_5 + CS_2 = Na_2O,P_2O_5,Na_2S + CO + S$ entsprechend (Rechn. 11.33 S). W. Müller (*Pogg.* **127**, 428; *J. B.* **1866**, 120).

G. *Monooxytriselenophosphorsaures Natrium.* $Na_3PSe_3O,10H_2O$. — Wird aus NaOH und Phosphortriselenid in ganz analoger Weise dargestellt, wie das triselenphosphorigsaure Kalium (S. 146). Aus starken Laugen schwach [illegible] gefärbte, [illegible] gestreckte, doppelbrechende Prismen ohne Diamantglanz. [illegible] zersetzt sich bald, gibt mit Säuren H_2Se und einen [illegible] enthält [illegible] Liefert im Röhrchen erhitzt ein [illegible] von [illegible] mann u. Clever (*Z. anorg.*

		Muthmann u. Clever.	
3Na	12.94	12.41	
P	5.81	5.89	
3Se	44.46	44.04	44.04
$10H_2O$	33.77	34.35	
O	3.00	3.31 (Diff.)	
$Na_3PSe_3O,10H_2O$	99.98	100.00	

Natrium, Phosphor und Halogene.

A. *Fluornatrium mit phosphorsaures Natrium.* a) $2Na_3PO_4$,NaFl. *α) Mit 19 Mol. H_2O.* — 1. Man erwärmt 36 g Na_3PO_4, 2.1 g NaFl und 200 ccm Natronlauge, 4.5 % Na_2O enthaltend und läßt kristallisieren. Baumgarten (*Dissert. über das Vorkommen des Vanadins im Aetznatron*, Göttingen 1865; *J. B.* 1865. 165. 219). — 2. Aus den Mutterlaugen der Soda, welche auf Aetznatron verarbeitet werden sollen (S. 286), scheiden sich bisweilen durch Ferronatriumsulfid rotgefärbte Kristalle aus, welche durch wiederholtes Umkristallisieren farblos erhalten werden, und dann NaFl und Na_3PO_4 nach obigen Verhältnissen, einen Teil der Phosphorsäure jedoch durch Arsensäure und Vanadinsäure vertreten enthalten. Baumgarten. Thorpe (*J. Chem. Soc.* [3] 10, (1872) 660; *J. B.* 1872, 207). S. auch S. 390. — Oktaeder des tesseralen Systems, welche beim Erhitzen nicht schmelzen, beim Erwärmen unter der konz. oder verdünnten Mutterlauge auf 60° trübe werden. Baumgarten. —

			Baumgarten.	Thorpe.
$3Na_2O$	186.3	26.15	26.35	19.45
P_2O_5	142	19.93	19.90	
Na	23	3.23	3.01	
Fl	19	2.67	2.49	
$19H_2O$	342	48.02	47.99	48.60
$2(Na_3PO_4),NaFl,19H_2O$	712.3	100.00	99.74	

Thorpe fand außerdem 0.73 V_2O_5; 22.52 Na (Rechn. 22.63 Na). Auch [illegible] (*C.-B.* (1881) 113).

β) Mit 22 Mol. H_2O. — Aus 25 T. NaFl, 15 T. Na_3PO_4 und etwas NaOH. Die Kristalle gleichen den vorigen, schmelzen aber beim Erwärmen in ihrem Kristallwasser. Baumgarten.

			Baumgarten.
$3Na_2O$	186.3	24.31	
P_2O_5	142	18.53	18.48
Na	23	3.03	
Fl	19	2.48	2.5[illegible]
$22H_2O$	396	51.65	51.01
$2(Na_3PO_4),NaFl,22H_2O$	766.3	100.00	

b) Na_3PO_4,NaFl,$12H_2O$. — 1. Aus Na_3PO_4,NaFl und NaOH nach [illegible] angegebenen Verhältnissen. — 2. Man schmilzt 5 T. Flußspat, 5 T. $Na_4P_2O_7$ und 2 T. Soda im hessischen Tiegel, erwärmt die zerkleinerte Schmelze längere Zeit mit W. und engt das Filtrat ein. — 3. Man digeriert Kryolith mit Na_3PO_4 und NaOH und befreit die aus dem Filtrat anschießenden Kristalle durch Umkristallisieren von $Al(OH)_3$. Starkes Kochen der Lösungen ist bei der Darst. zu vermeiden, da es Zersetzung und Ausscheidung von NaFl [illegible]. — Sehr klare und glänzende Oktaeder des tesseralen Systems mit [illegible]geordneten Würfel- und Rhombendodecaederflächen. Spec. Gew. [illegible] Schmeckt ekelhaft alkalisch. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt [illegible] und dekrepitiert zuletzt ziemlich heftig. — 100 T. W. lösen bei [illegible] bei 70° 57.5 T. Salz zu Flüssigkeiten von 1.0329 und 1.1091 sp. [illegible] Briegleb (*Ann.* 97, 95; *J. B.* 1855. 337).

			BRIEGLEB.
$3Na_2O$	186.3	22.06	21.77
P_2O_5	142	16.82	17.19
2Na	46.1	5.45	5.38
2Fl	38	4.50	4.45
$24H_2O$	432	51.17	52.05
$Na_3PO_4,NaFl,12H_2O$	844.4	100.00	100.00

$NaCl,Na_3PO_4$ und NaOH bilden kein dem vorigen entsprechendes Doppelsalz. BRIEGLEB.

c) $2Na_3PO_4,3NaFl,36H_2O$. — Entsteht statt b) bei größerem Zusatz von NaFl. Oktaeder. RAMMELSBERG (*Chem. Abhandl.* Berlin 1888, 119).

				RAMMELSBERG.
3Fl	57	5.17		5.74
9Na	207	18.78		
2P	62	5.62	$= P_2O_5$ 12.87	13.36
8O	128	11.61		
$36H_2O$	648	58.82		58.44
$2Na_3PO_4,3NaFl,36H_2O$	1102	100.00		

B. *Natriumphosphorjodat.* $6Na_2O,P_2O_5,18J_2O_5,5H_2O$. — Dargestellt wie das Kaliumsalz (S. 148); weniger ll. als dies. Ganz kleine Prismen. CHRÉTIEN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 392).

		CHRÉTIEN. 1.	CHRÉTIEN. 2.
36J 90O	90.87	68.91 21.70 } 90.61	68.98 21.77 } 90.75
P_2O_5	2.14		2.21
$6Na_2O$	5.63		5.65
$5H_2O$	1.36		1.41
$P_2O_5,18J_2O_5,6Na_2O,5H_2O$	100.00		100.02

Natrium und Bor.

A. *Natriumborid.* — Siedendes Natrium greift Bor nicht an. Durch Reduktion von B_2O_3 mit metallischem Na soll in geringer Menge Natriumborid entstehen. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, (1892) 319).

B. *Borsaures Natrium.* — 1 Mol. B_2O_3 entwickelt aus NaOH beim Schmelzen im Silbertiegel 3 Mol. Wasser. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **14**, 143; *J. B.* **1861**, 110): $B_2O_3 + 6NaOH = 3Na_2O,B_2O_3 + 3H_2O$. Die geschmolzene M. gesteht beim Abkühlen zu einem harten blättrigen Kristallkuchen, aus dessen wssr. Lsg. a, α) kristallisiert. BENEDIKT. — 3 Mol. B_2O_3 treiben beim Abdampfen im Wasserbade aus 1 Mol. Na_2CO_3 alles CO_2 aus, aus größeren Mengen Na_2CO_3 entwickeln sie mehr, aber nicht alles CO_2. Bei Dunkelrotglut entwickelt 1 Mol. B_2O_3 aus 1.2 bis 3.1 Mol. Na_2CO_3 1 Mol. CO_2, bei Hellrotglut aus 1.5 bis 5.6 Mol. Na_2CO_3 1.5 bis 2.3 Mol. CO_2. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **12**, 177; *J. B.* **1859**, 71). Nach ARFVEDSON treibt 1 Mol. Borax, mit überschüssigem Na_2CO_3 geglüht, 2 Mol. CO_2 aus ($Na_2O,2B_2O_3 + Na_2CO_3 = 3Na_2O,2B_2O_3 + 2CO_2$); nach ROSE's früheren Versuchen entwickelt 1 Mol. B_2O_3 bis 1.87 Mol., nach seinen späteren (*Pogg.* **80**, 269) 1.25 Mol. CO_2 aus überschüssigem Na_2CO_3, nach MALLARD (*Compt rend.* **75**, 472; *C.-B.* **1872**, 610) zersetzt Borsäure schmelzendes Na_2CO_3 in wenigen Minuten völlig zu $3Na_2O,B_2O_3$. Hiernach enthalten die entstandenen Verbindungen auf 4 Mol. B_2O_3 12 Mol. Na_2O MALLARD, 8 Mol. bei Hellrotglut BLOXAM, $7\frac{1}{2}$ Mol. ROSE (früher) 6 Mol. ARFVEDSON, 5 Mol. ROSE (später), 4 Mol. bei Dunkelrotglut BLOXAM. — Auch aus $NaNO_3$ treibt B_2O_3 bei Rotglut alle HNO_3, aus Na_2SO_4 im Essenfeuer etwas H_2SO_4 aus, NaCl wird nicht zersetzt, bildet aber wie Na_2SO_4 beim Schmelzen mit Borsäure zwei Schichten. TATE (*J. Chem. Soc.* **12**, 160; *J. B.* **1859**, 71). —

a) Na_2O,B_2O_3. α) *Wasserfrei.* — Man glüht 191 T. krist. Borax mit 53 T. trocknem Na_2CO_3 bis zum Schmelzpunkt des Silbers. Die M. bläht sich anfangs stark auf, hat dieses aufgehört, so drückt man sie zusammen und glüht noch stark, wobei sie nicht schmilzt. Sie schmeckt ätzend alkalisch und löst [illegible] unter Wärmeentwicklung in Wasser. BERZELIUS. Läßt man [illegible] elzen von Borax mit Soda gebildete in der Hitze klare M. [illegible] n und gießt, [illegible] h Kristalle gebildet haben, den noch [illegible] so zeigen [illegible] se sechsseitige Säulen an der er-

starrten Kruste, welche 47.1 % Na_2O enthalten. (Rechn. für $NaBO_2$ 47.1 % Na_2O). Wunder (*Progr. der Gewerbeschule zu Chemnitz* 1870). Aus alkoholischer Borsäure scheidet alkoholisches NaOH Boraxkristalle ab, und bei Anwendung von mehr NaOH eine terpentinartige Flüssigkeit von Na_2O,B_2O_3, welche nach einiger Zeit kristallisiert. A. Stromeyer (*Ann.* **100**, 93). — Verdampft man mit NaOH vermischten Borax in einer Retorte zu einem dünnen Sirup, so kristallisiert über konz. H_2SO_4 bei Ueberschuß an NaOH Salz *β*), bei Anwendung der äquivalenten Menge NaOH das wasserreichere *ζ*). Benedikt (*Ber.* **7**, 700). —

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Wie angegeben, oder durch Schmelzen von *ε*) in seinem Kristallwasser und Trocknen der Nadeln im Vakuum. — Schöne lange Nadeln, welche nach dem Abspülen und Trocknen im Vakuum glänzend bleiben, bei Luftzutritt rasch matt werden. Stark alkalisch und ll. in W. Benedikt.

			Benedikt.
Na_2O	62.1	30.42	30.46
B_2O_3	70	34.30	
$4H_2O$	72	35.28	35.83
$NaBO_2,2H_2O$	204.1	100.00	

γ) *Mit 4.5 Mol. H_2O.* — Kurze vierseitige, durch vier Pyramidenflächen abgestumpfte Prismen. Atterberg. (*Oefvers af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1874, Nr. 6, 16).

			Atterberg.
Na_2O,B_2O_3	132.1	61.99	
$4^1/_2H_2O$	81	38.01	38.32
$Na_2O,B_2O_3,4^1/_2H_2O$	213.1	100.00	

δ) *Mit 5.5 Mol. H_2O.* — Langgestreckte Prismen. Atterberg.

			Atterberg.
Na_2O	62.1	26.87	27.02
B_2O_3	70	30.29	
$5^1/_2H_2O$	99	42.84	42.91
$Na_2O,B_2O_3,5^1/_2H_2O$	231.1	100.00	

ε) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Undeutliche Kristalle, welche nach dem Schmelzen von *ζ*) in seinem Kristallwasser und längerem Abkühlen auf 0° anschießen. Berzelius.

			Berzelius.
Na_2O,B_2O_3	132.1	55.02	55.15
$6H_2O$	108	44.98	44.85
$NaBO_2,3H_2O$	240.1	100.00	100.00

ζ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Die Lsg. des trocknen Salzes in nicht zu wenig heißem W. gibt bei langsamem Abkühlen in einem verschlossenen Gefäße große, oft mehr als zolllange Kristalle. Kurze sechsseitige Säulen des triklinen Systems. Fig. 31. — l = ∞P', T = ∞'P. M = ∞P$\bar{\infty}$, m = 'P, a = P' und P = 0P. Gemessene Winkel: T : M = 141°10'; l : T = 85°12'; P : m = 138°50'; m : l = [illegible]; P : l = 70°43'; P : a = 145°10'; P : T = 107°40'; m : T = [illegible]; M : T = 117°30'; T : m = 110°50'; m : a = 133°30'; a : M = [illegible]. Ditscheiner (*Ber.* **7**, 402).

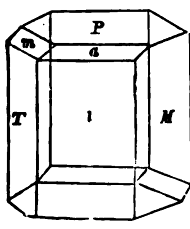


Fig. 31.

Die Kristalle schmelzen bei 57° in ihrem Kristallwasser; aus der geschmolzenen Masse kristallisiert *α*) oder [illegible]. Wird stärker erhitzt, so kocht das geschmolzene Salz, gesteht und schwillt stärker als Borax zu einer [illegible] M. auf, Berzelius, schmilzt dann zu einer dün[illegible]keit, die wawellitartig erstarrt. Benedikt. Das entwässerte [illegible] schnell CO_2 aus der Luft an, auch die Kristalle beschlagen [illegible] (werden etwas matt, Benedikt) und verwandeln sich allmä[illegible] Gemenge von Borax und Na_2CO_3. Ebenso die Lsg. bei[illegible] jedoch das CO_2 allmählich wieder ausgetrieben. B[illegible]

In der Lsg. sind nur wenig Hydroxylionen enthalten. KAHLENBERG u. SCHREINER (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 547).

			BERZELIUS.	BENEDIKT.
Na_2O	62.1	22.49	47.99	22.08
B_2O_3	70	25.36		
$8H_2O$	144	52.15	52.01	52.51
$NaBO_2,4H_2O$	276.1	100.00		

η) *Mit 5 Mol. CH_3OH.* — Wird erhalten, wenn man den Destillationsrückstand von $Na_4B_2O_7$ mit Methylalkohol, mit Ae. fällt. POLENSKE (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **17**, (1900) 564).

b) $Na_2O,2B_2O_3$. — *Borax, Borax veneta, Plinius' Chrysocolla.* — Findet sich mit 10 Mol. H_2O als *Tinkal* in Tibet, Californien, Peru u. a. a. O. — *Darstellung:* 1. Natürlich vorkommenden Borax, welcher noch Beimengungen von NaCl, Na_2SO_4 und Calciumborat enthält, behandelt man mit sd. W. ev. unter Einleiten von Dampf bis die Lsg. 23° Bé zeigt, läßt dann absitzen und auskristallisieren. DURAND (*Dingl.* **227**, 561). — 2. Man befreit den Tinkal durch Waschen mit W., welches 5 % NaOH enthält, von anhängenden Fettsubstanzen und kristallisiert ihn aus W. unter Zusatz von 12 % Sodakristallen um. Oder man mischt ihn mit wenig k. W. und 1 % $Ca(OH)_2$, löst in kochendem W., beseitigt die gebildete Kalkseife und läßt kristallisieren (*Wagner's Handb.* 294). Auch kann man die Fettsubstanzen durch Calcinieren mit 10 % $NaNO_3$ zerstören. CLOUET (*Dingl.* **142**, 395; *Techn. J. B.* **1856**, 81). — 2. Man trägt in die kochende Lsg. von 26 Centner Sodakristallen in 1500 l W. allmählich 24 Centner rohe Borsäure ein, wodurch eine bei 104° siedende Lsg. von 21 bis 22° B. erhalten wird, läßt klären, zieht die klare Lauge ab und läßt sie zum Kristallisieren erkalten. Die Mutterlauge dient zum Lösen neuer Mengen Soda, bis sich in ihr die fremden Salze, namentlich Na_2SO_4, so weit angehäuft haben, daß sie durch Kristallisation beseitigt werden können. Die Boraxkristalle werden durch Umkristallisieren unter Zusatz von 5 % krist. Soda gereinigt, wobei man die Lsg. so langsam abkühlen läßt, daß sie erst nach 16 bis 28 Tagen auf 27 bis 28° erkaltet ist und hierauf Kristalle und Mutterlauge trennt. (*Wagner's Handbuch der chem. Technol.* 9. Aufl. Leipzig **1873**, 294). Hierbei ersetzt F. JEAN (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 336; *Techn. J. B.* **1868**, 305) das Na_2CO_3 durch Na_2S. — 3. Man schmilzt Borsäure mit $^1/_2$ T. calcinierter Soda, laugt aus, läßt klären und kristallisieren. LUNGE (*Dingl.* **181**, 370: *Techn. J. B.* **1866**, 247). Falls man toskan. Borsäure anwendet, welche $(NH_4)_2SO_4$ enthält, gewinnt man nach 2. und 3. Ammoniumkarbonat als Nebenprodukt. Doch benutzt man auch die aus Boronatrocalcit (oder aus Boracit) abgeschiedene Borsäure. LUNGE. — 4. In Frankreich erhitzt man ein Gemenge von trocknem Na_2SO_4 und Borsäure, wodurch außer Borax wasserfreie H_2SO_4 gewonnen wird (*Wagner's Handb.* 233). — 5. Läßt man Borsäure auf geschmolzenes NaCl einwirken, so erhält man gleichfalls Natriumborat, während HCl entweicht. WARREN (*Chem. N.* **62**, (1890) 181). — 6. Man setzt Kalk und natürlich vorkommende borhaltige Rohmaterialien mit Borsäure zu Calciumtetraborat um und zersetzt dies mit Glaubersalz. BIGOT u. SCHREITER (*D. R.-P.* 65104). — 7. Aus dem Boronatrocalcit wird durch Zerlegen mit Na_2CO_3 Natriumborat gewonnen. LUNGE (*Techn. J. B.* **1867**, 250). — 8. Man vermischt Lsg. der berechneten Mengen NaCl und Ammoniumborat und leitet bei 12° unter Druck überschüssiges NH_3 ein, wodurch Natriumborat ausgefällt wird. DRESEL u. LENNHOF (*D. R.-P.* 80185); oder man setzt Ammoniumbiborat, dargestellt aus NH_3 und H_3BO_3, mit NaCl oder Na_2SO_4 um (*D. R.-P.* 83084). Ganz ähnlich verfahren MASSAN u. TILLIÈRE (*D. R.-P.* 95642; *C.-B.* (1898) I 648), welche NaCl-haltige Borsäuremineralien, z. B. Boronatrocalcit unter 2 Atm. Druck im Autoklaven bei 60° mit $(NH_4)HCO_3$ oder [illegible] Bei Mineralien wie Pandermit, welche kein NaCl enthalten, ist bei [illegible] zusetzen. Statt Ammoniumkarbonat kann man auch $(NH_4)_2SO_3$ oder [illegible] bei sich gleich[illegible] r Phase Ammoniumbiborat bildet. MASSAN [illegible] 80; *C.-B.* (1[illegible] [illegible] *D. R.-P.* 71310, 72012 und 81886. — [illegible] enthalt[illegible] en erhält man Borsäure resp. [illegible] lgend[illegible] 1. $2CaB_4O_7 + SiFl_4 = 4B_2O_3$

$+ 2CaFl_2 + SiO_2$; 2. $3CaB_4O_7 + H_2SiFl_6 + 19H_2O = 12H_3BO_3 + 3CaFl_2 + Si(OH)_4$; 3. $3CaBO_4 + Na_2SiFl_6 + 4H_2O = Na_2H_4B_{12}O_{21} + 3CaFl_2 + Si(OH)_4$, indem man 1. $SiFl_4$ über das feingemahlene Rohmaterial leitet und nach Zusatz von Na_2CO_3 Borat auslaugt; 2. das mit H_2SiFl_6 von passender Konz. gemengte Calciumboratpulver kocht; 3. mit Na_2SiFl_6 entweder zusammenglüht, und dann auskocht oder sofort durch Kochen umsetzt. RICKMANN u. RAPPE (*C.-B.* (1898) I, 1181; *D. R.-P.* **96196**). In ähnlicher Weise schließen SCHUSTER u. WILHELMY (*C.-B.* (1897) II, 1085; *D. R.-P.* 94050, durch Fl, HFl oder Fluoride auf, etwa nach: $Na_2B_4O_7,Ca_2B_4O_8 + 2Fl_2 = 2CaFl_2 + Na_2B_4O_7 + 2B_2O_3 + 2H_2O$. Auch kann man Boronatrocalcit, Pandermit und andere, Na und Ca enthaltende Bormineralien durch Kochen mit Na_2HPO_4 mit oder ohne Zusatz von Na_2CO_3 aufschließen, etwa nach $3CaB_4O_7 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2B_4O_7$. RICKMANN u. RAPPE (*D. R.-P.* 98759; *C.-B.* (1898) II, 908).

α) *Wasserfrei.* — Aus dem kristallisierten Borax erhält man durch Erhitzen und Schmelzen der anfangs gebildeten lockeren M. den wasserfreien Borax als wasserhelles sprödes Glas, *Boraxglas.* Schmp. 878°. RIDDLE u. MEYER (*Ber.* **26**, 2443; *Z. anorg. Chem.* 5, 489). Verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt annähernd proportional der Erhitzungsdauer und der Größe der Oberfläche. WALDBOTT (*J. Americ. Chem. Soc.* **16**, (1894) **268**). Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 16.54 mal so schnell, als die gleiche Menge NaCl. NORTON u. ROTH (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155). — Spez. Gew. 2.367, FILHOL, bei 20° 2.371, FAVRE u. VALSON. Schmeckt zusammenziehend, etwas alkalisch und wird an der Luft durch Anziehen von W. allmählich undurchsichtig. Nach LAURENT (*Compt. chim.* **1850**, **33**; *Ann.* **76**, 260) entwickelt ruhig fließendes Boraxglas mit Eisen sogleich viel H (? EPHR.), welches mit schön grüner Flamme brennt. Erhitzt man reines Boraxglas einige Stunden auf eine Temp., bei der es einen dicken Sirup bildet, so verwandelt es sich in farblose Kristalle von der Form kleiner Nadeln, nicht hygroskopisch, doppelbrechend, von höherem Schmp. als das Boraxglas. BURGESS u. HOLT (*Proc. Roy. Soc.* **74**, (1904) 285). — Geschmolzener Borax entwickelt bei der Elektrolyse an der Anode O, an der Kathode ein mit gelber Flamme verbrennendes Gas und bildet, falls Platin zugegen, Borplatin. P. BURCKHARD (*Jenaer Zeitschr.* 5, 393; *Zeitschr. Chem.* [2] **6**, 212). — Mit Kohle gemengtes Boraxglas siedet im Knallgasgebläse unter Entwicklung von weißem Rauch und verwandelt sich in eine schwarze Substanz, die an der Luft weiß wird. CLARKE. — Amorpher P schmilzt mit entwässertem Boraxpulver beim Glühen zu einem dunkelbraunen Glase zusammen, welches sich in W. unter Abscheidung von etwas Bor löst. DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 872; *J. B.* **1861**, 111). — $Na_2B_4O_7$ wird bei kräftigem Erhitzen mit Magnesium unter Luftabschluß heftig zerlegt, indem sich Natrium, Natriummetaborat, Magnesiumoxyd und Bormagnesium bildet. WINKLER (*Ber.* **23**, 775).

Das Boraxglas löst im geschmolzenen Zustande viele Metalloxyde mit charakteristischen Farben und dient daher zu Lötrohrversuchen. Sind die Boraxperlen mit Oxyden ganz oder teilweis gesättigt, so bleiben sie beim Erkalten meist klar und durchsichtig, werden aber trübe und undurchsichtig, wenn man sie durch wiederholtes hastiges Anblasen (Flattern) mit der Lötrohrflamme anwärmt. Sie erhalten dann entweder das Ansehen von Milchglas, oder werden gleichmäßig kristallinisch, oder zeigen in einer glasigen M. amorphe oder kristallinische Ausscheidungen. BERZELIUS. In den so undurchsichtig gemachten Perlen läßt das Mikroskop häufig ausgebildete und für die betreffende Substanz charakteristische Formen erkennen: Fe_2O_3 kristallisiert als [illegible] oder Magneteisen, TiO_2 als Rutil. G. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1867**, **129** u. **450**; [illegible] **1867**, 7). Auch die Erdalkalien und Erden liefern so charakteristische Kristalle. (*Progr. der Gewerbesch. zu Chemnitz* 1870). S. auch A. KNOP (*Ann.* **157**, **363**; BURGESS u. HOLT (*Chem. N.* **88**, (1903) 269).

	Geschmolzen.		BERZELIUS.	ARFVEDSON
Na_2O	66.1	30,73	30.83	31
$2B_2O_3$	140	69.27	69.17	
$Na_2O,2B_2O_3$	202.1	100.00	100.00	

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Verdampft man Borax im Wasserbade bei mehr als 90°, so hinterbleibt eine amorphe Masse, welche 26.6 % W. enthält (Rechn. für $Na_2O,2B_2O_3,4H_2O$ = 26.32 % H_2O). SCHWEIZER.

γ) *Mit 5 Mol. H_2O. Oktaedrischer Borax* von BURON u. PAYEN. — Bildet sich stets, wenn übersättigte Boraxlösungen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. freiwillig kristallisieren, mag die übersättigte Lsg. durch Auflösen von 3 T. des Dekahydrates in 4 T. warmem W. und Abkühlen im schief liegenden Kolben bei Staubabschluß, oder mag sie durch freiwilliges Verdunsten einer verdünnten Lsg. im Vakuum dargestellt sein, doch muß man im letzteren Falle ungelöste Reste des Dekahydrates vermeiden. GERNEZ (*Compt. rend.* **78**, 68; *C.-B.* **1874**, 228). — Man löst in W. von 100° so viel Borax, daß die Lsg. 1.246 spez. Gew. oder 30° B. zeigt, und läßt langsam erkalten. Bei 79° beginnt die Bildung der Oktaeder und dauert bis 56° fort; unter dieser Temp. erscheint gewöhnlicher Borax. PAYEN. Kocht man die Lsg. einige Stunden, so scheint sie beim Abkühlen mehr Oktaeder zu liefern, selbst noch unter 56°. BURON, SOUBEIRAN u. PELLERIN (*J. Pharm.* **14**, 170). Dieses bestreitet GERNEZ. — Oktaeder, nicht regulär, wie PAYEN (*J. Chim. méd.* **3**, 594; *Berzel. J. B.* **8**, 171) meinte, sondern hexagonal rhomboedrisch. Beobachtete Formen: R, 0R, $-\frac{1}{2}$R. a : c = 1 : 1.87. Gemessen: R : R (Polkante) = *103°38′; R : $-\frac{1}{2}$R = 51°21.5′; $-\frac{1}{2}$R : $-\frac{1}{2}$R = 79°57′; R : 0R = 62°53′; $-\frac{1}{2}$R : 0R = 48°8′; $-\frac{1}{2}$R : R (Basalkante) = 67°20′; alles appr.). Doppelbrechung positiv. ARZRUNI (*Pogg.* **158**, (1876) 250). Spez. Gew. 1.815, härter als gewöhnlicher Borax, von glänzendem muscheligem Bruch. Springt nicht bei Temperaturwechsel. Wird an feuchter Luft durch Aufnahme von W. undurchsichtig. PAYEN. (*J. Chim. méd.* **3**, 594; *Berzel. J. B.* **8**, 171). Die Kristalle sollen nach GERNEZ an gesättigt feuchter Luft völlig durchsichtig bleiben, dagegen an freier (staubhaltiger) Luft weiß werden, weil anhängende Mutterlauge als Dekahydrat kristallisiert. Sie verlieren bei 56° einen Teil ihres Wassers. GERNEZ.

			PAYEN.
$Na_2O,2B_2O_3$	202	69.14	69.36
$5H_2O$	90	30.86	30.64
$Na_2O,2B_2O_3,5H_2O$	292	100.00	100.00

δ) *Mit 10 Mol. H_2O. — Gewöhnlicher oder prismatischer Borax.* In der Natur als Tinkal, vgl. *Dana*, (6. Aufl., S. 886). — Geglühter Borax scheint an feuchter Luft allmählich vollständig in Dekahydrat überzugehen. v. BLÜCHER. —

Große, durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems. Fig. 32, a u. b. Säulen r = ∞P vorn 87 und seitlich 93°, die scharfen Kanten durch M = $\infty P\bar{\infty}$, die stumpfen durch T = $\infty P\grave{\infty}$ meist stark abgestumpft, so daß die Kristalle durch die vorzugsweise ausgedehnten M-Flächen einen breit- und kurzsäulenförmigen Habitus erhalten. Außerdem P = 0P, o = P, z = 2P u. seltener s = $4P\grave{\infty}$. — P : r = 101°20′; P : o = 139°30′; M : T = 90°0′; M : r = 133°30′; o : o′ = 122°34′; z : z′ : = 96°40′; P : M = 106°25′. Zwillinge nach M verwachsen, wobei die Flächen P einen einspringenden Winkel von 146°50′ bilden. Spaltbar nach T, weniger nach der Säule r. Die optischen Achen liegen in einer Ebene normal zu T, welche wie die Basis geneigt ist und mit der Vertikalachse 56° macht. Deutliche *dispersion croisée.* SÉNARMONT (*Rammelsberg's Neueste Forschungen* 90. — *Ann. Chim. Phys.* [4] **41**, 336; *J. B.* **1854**, 157). HAUY (*Rammelsberg's* [illegible] *Chem.* 17[illegible] — [illegible]he Eigenschaften: SÉNARMONT (*a. a. O.*), TSCHERMAK (*Ber. Wien.* [illegible] [2], 6[illegible] [illegible]kalische Eigenschaften der Kristalle: SMITH (*Americ. J. Pharm.* 48 [illegible] *N.* **85**, (1902) 289): KOPP (*Ann. Suppl.* **3** (1864) 289). — [illegible] Kal. TH[illegible] [illegible]z. Wärme zwischen 19 und [illegible] 3. (1864) [illegible] [illegible]NAULT (*Ann. Chim. Phys.* [illegible] ndex [illegible]°: α 1.4463; β 1.4682;

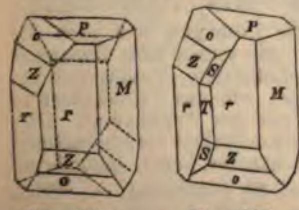


Fig. 32a. Fig. 32b.

γ 1.4712. Kapillaritätskonstante des geschmolzenen Salzes 21.6 mg. QUINCKE. Geschmolzener Borax leitet die Elektrizität (vgl. oben). BURCKHARDT. Diamagnetisch, MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

Spez. Gew. 1.757 WATSON, 1.74 KIRWAN, PAYEN, 1.716 MOHS, 1.7156 bei 17° STOLBA, 1.711 bei 20° FAVRE u. VALSON. — Zerspringt bei raschem Erwärmen. Verwittert an trockner Luft nur oberflächlich und wird trübe. Verliert bei 80° 8 Mol. W., bei 100° geht langsam etwas mehr W. fort, aber erst bei 200° entweicht das neunte Mol. vollständig. ATTERBERG. Bläht sich im Feuer unter Verlust des W. zu einer schwammigen M. auf, *calcinierter Borax, Borax usta,* die in der Glühhitze zu Boraxglas zusammenschmilzt. — Entwickelt beim Zerreiben mit NH_4Cl sogleich NH_3. KARSTEN (*Philos. der Chemie,* Berlin **1843**, 59).

			BERZELIUS.	PAYEN.
$Na_2O,2B_2O_3$	202	52.88	52.90	53.05
$10H_2O$	180	47.12	47.10	46.95
$Na_2O,2B_2O_3,10H_2O$	382	100.00	100.00	100.00

Analyse ostindischen Tinkals: H. VOHL (*Dingl.* **199**, 498; *Techn. J. B.* **1871**, 322), kalifornischen: M. PHILLIPS (*Chem. N.* **22**, 82; *J. B.* **1870**, 1118), CAMPBELL (*Chem. N.* **21**, 90; *J. B.* **1870**, 1117). Den Na_2O-Gehalt von δ) bestimmte BERZELIUS zu 16.31, SCHWEIZER zu 16.29%, (Rechn. 16.25), den Gehalt an Borsäure A. STROMEYER (*Ann.* **100**, 87) zu 36.74 bis 37.76, MARIGNAC (*Z. anal. Chem.* **1**, 405) zu 36.38% (Rechn. 36.64). — BECHI (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [2] **17**, 128; *Dana's Syst.* 6. Aufl. 887) fand in Borax, welcher Inkrustationen toskanischer Lagunen bildete, $19.25Na_2O$, $43.56B_2O_3$, $37.19H_2O$, der Formel $Na_2O,2B_2O_3,6H_2O$ annähernd entsprechend (Rechn. 20.00; 45.16; 34.84), vielleicht ein Gemenge von γ) und δ).

ε) *Wässrige Lösung.* — 100 T. W. lösen bei 0° 1.4, bei 100° 55.3 T. wasserfreien Borax. MULDER (*Scheikund. Verhandel.,* Rotterdam **1864**, 144).

Löslichkeit nach dem Kristallisieren aus übersättigter Lösung:

5	10	21.5	30	37.5	45	50	54	55	56	57	60	61
1.4	1.6	2.8	3.9	5.7	8.1	10.6	13.3	14.1	15.0	16.0	20.3	20.4

62	65	70	80	90	100
20.7	21.9	24.4	31.5	41.0	52.5

HORN u. VAN WAGENER (*Americ. Chem. J.* **30**, (1903) 347). —

Siedepunkt (S) der wässerigen Lösung bei einem Gehalt von a g. $Na_2B_4O_7$:

S:	100	101	102	103	104	104.6
a:	0	17.2	37.5	61.2	90.8	112.3.

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 452).

Die gesättigte Lsg. siedet bei 105°. GRIFFITH. Die bei 17° gesättigte Lsg. zeigt 1.0208 spez. Gew. STOLBA (*J. prakt. Chem.* **97**, 503; *J. B.* **1866**, 16). 100 T. Wasser lösen a. $Na_2B_4O_7$, b. $Na_2B_4O_7,10H_2O$ bei

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	80	100°
a.	1.49	2.42	4.05	6.00	8.79	12.93	18.09	24.22	31.17	40.14	55.16
b.	2.83	4.65	7.88	11.90	17.90	27.41	40.43	57.85	76.19	116.66	201.43

POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 467). Uebersättigte Lösungen sind noch bei —17°8 haltbar. TOMLINSON (*Chem. N.* **18**, 2; *J. B.* **1868**, 43). Sie setzen beim Eintragen von δ) Dekahydrat, falls sie unter anderen Umständen kristallisieren Pentahydrat ab. GERNEZ. S. oben. In der kalten Lösung ist sowohl das Deka- wie das Pentahydrat in metastabilem Zustande enthalten, von 62° an existiert jedoch nur das Pentahydrat. Dies ist an der Löslichkeitskurve nicht zu merken, wenn man die Löslichkeit durch Sättigen ermittelt, wohl aber, wenn man sie durch Abkühlen von bei höherer Temp. gesättigten Lsgg. ermittelt. HORN u. VAN WAGENER (*J. Americ. Chem. J.* **30**, (1903) 344). — Spez. Brechungsvermögen 0.1663. FORSTER (*Wiedem. Ann. Beibl.* **5**, 656). Ueber Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 831). — Leitfähigkeit der Lsg.: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 529). [illegible] der Lsg. enthaltenen Anionen sind wahrscheinlich aus mehr als [illegible] zusammengesetzt. KAHLENBERG u. SCHREINER (*Z. physik. Chem.* 547). Die Lsgg. verhalten sich bez. Leitfähigkeit und Gefrierpun[illegible] gung wie solche, die aus den entspr. Mengen H_3BO_3 und Na[illegible] SHIELDS (*Phil. Mag.* [5] **35**, (1893) 365); SHELT[illegible] (1902) 169; NOYES u. WHITNEY (*Z. physik. Chem.*

und andere mehrwertige Alkohole zerlegen $Na_2B_4O_7$ in Lsg. in $NaBO_2$ und H_3BO_3. KEBLER (*Z. anorg. Chem.* **7**, 429; *J. Franklin Inst.* **134**, 236). Ueber Hydrolyse der wssr. Lsg.: ROSE (*J. prakt. Chem.* **57**, (1852) 126); SHIELDS (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 176).

Die wssr. Lsg. reagiert alkalisch. Die kalt gesättigte Lsg. nimmt eben so viel CO_2 auf, wie das in ihr enthaltene Natrium zur Bildung von Na_2CO_3 bedarf, und reagiert dann sauer. Aus dieser Lsg. scheidet A. keinen Borax ab, aber beim Abdampfen entweicht CO_2 und $Na_2B_4O_7$ bleibt zurück. Ebenso absorbiert die wssr. Lsg. reichliche Mengen H_2S, welcher beim Abdampfen wieder entweicht. Vermischt man die mit H_2S gesättigte Lsg. mit 2 Vol. A., wodurch keine Fällung entsteht, und hierauf mit Ae., so entsteht eine untere Schicht, welche Natriumsulfid enthält, und eine obere Borsäure enthaltende Schicht. SCHWEIZER (*Ann.* **76**, 267; *J. B.* **1850**, 257). Die mit Lackmus gefärbte wssr. Lsg. bleibt beim Eintropfen von H_2SO_4 anfangs blau, wird dann weinrot und erst wenn alles Na durch die Schwefelsäure gebunden ist hellrot. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **49**, 323; *Pogg.* **25**, 619). LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* **67**, 218). Konz. schwach angesäuerte Boraxlsg. wird durch Verdünnen mit W. wieder alkalisch reagierend. H. ROSE. Dies bestreitet JOULIN (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, 344). Chlor zersetzt wäßrigen Borax durch Bildung von unterchloriger Säure oder NaClO (vgl. Bd. I, 1 unterchlorige Säure). Siehe auch GEOGIEVICZ (*J. prakt. Chem.* 2] **37**, (1888) 118): auch BOTTOMLEY (*J. Pharm.* (Antwerpen) **31**, (1875) 362). — HCl zersetzt Boraxlsg. beim Abdampfen im Wasserbade völlig, so daß Borsäure und alles Natrium als NaCl zurückbleiben. Gallertartige Kieselsäure wirkt nicht ein, organische Säuren werden in reichlicher Mnge aufgenommen. SCHWEIZER (*Ann.* **76**, 267; *J. B.* **1850**, 257). Der für sich in starkem A. unlösliche Borax löst sich leicht in alkoholischem Natriumacetat. A. STROMEYER. Er löst sich in 14.7 T. Glycerin von 1.225 spez. Gew. A. VOGEL. — Borax wirkt konservierend auf tierische Substanzen. JACQUEZ (*Compt. rend.* **75**, 1040).

c) $Na_2O,3B_2O_3$. — Technischer raffinierter „Borax" zeigte einmal diese anormale Zusammensetzung. Kristallisiert zuweilen aus wssr. Lsgg., welche überschüssige H_3BO_3 neben $Na_2B_4O_7$ enthalten. SPIEGEL (*Chem. Ztg.* **1904**, 750).

		SPIEGEL.
Na_2O	22.794	23.014
$3B_2O_3$	77.206	76.832
$Na_2O,3B_2O_3$	100.00	99.846

d) $Na_2O,4B_2O_3,10H_2O$. — Entsteht wahrscheinlich analog der entsprechenden Lithiumverbindung (S. 266). LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 35). — Man kocht 1 Mol. Borax mit 1 Mol. NH_4Cl und W. bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung und verdunstet sehr langsam bis zur Kristallisation. — Sehr harte, milchweiße bis glashelle Krusten. Löst sich in 5 bis 6 T. k. W., die Lsg. scheidet mit Mineralsäuren Borsäure aus; sie verändert Lackmus und Curcuma nicht. P. BOLLEY (*Ann.* **68**, 122; *J. B.* **1847** u. **1848**, 335). Ist nach ATTERBERG (*Oefers of K. Vetensk. Akad. Förh.* (**1874**, Nr. 6, 16) eine Mischung von $Na_2O,2B_2O_3$ und $Na_2O,5B_2O_3$.

	Kristalle.		BOLLEY.	LAURENT.
Na_2O	62.1	11.89	11.50	10.5
$4B_2O_3$	280	53.63		
$10H_2O$	180	34.48	34.61	33.0
$Na_2O,4B_2O_3,10H_2O$	522.1	100.00		

LAURENT (*Compt. chim.* **1850**, 33; *J. B.* **1849**, 226).

e) $Na_2O,5B_2O_3,10H_2O$? — Eine Lsg. von 5 Mol. B_2O_3 in 1 Mol. NaOH hinterläßt $Na_2O,5B_2O_3$ zuerst mit Borsäure, dann ohne diese, zuletzt zugleich gemengt mit $Na_2O,2B_2O_3$. — Kleine, schief abgestumpfte Prismen, die meist undeutliche Kristallgruppen bilden und daher nicht rein zu erhalten sind. Verliert bei 80° rasch 6 Mol. W., dann sehr langsam noch 2 Mol. Enthält bei 200° noch 1 Mol. W., welches bei höherer Temp. unter Auf-

schwellen entweicht. ATTERBERG. Dieses Salz ist identisch mit LAURENT's $5Na_2O, 24B_2O_3$, 55 H_2O. ATTERBERG. Aus anders zusammengesetzten Lösungen erhielt derselbe nur Mischungen von $Na_2O,5B_2O_3$ und $Na_2O,2B_2O_3$, aber keine anderen bors. Salze.

					ATTERBERG.
Na_2O	62.1	10.49	11.00	10.92	10.91
$5B_2O_3$	350	59.11			
$10H_2O$	180	30.40	32.55	33.19	33.00
$Na_2O,5B_2O_3,10H_2O$	592.1	100.00			

f) $Na_2O,6B_2O_3$? — Boraxlsg., mit Borsäure versetzt, so lange dieselbe noch Curcuma rötet, liefert beim Abdampfen und Abkühlen Tafeln von kühlendem salpeterähnlichem Geschmack, neutral gegen Pflanzenfarben, beim Erhitzen unter Aufblähen und Verlust von W. und etwas Borsäure zu einem klaren Glase schmelzend. Die Kristalle enthalten nach TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* **20**, 8) 30% Wasser. — Vgl. auch NOYES u. WHITNEY (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 694).

g) $2Na.5BO_3$(?) — Aus einer zum Sieden erhitzten Lsg. gleicher Teile H_3BO_3,$Na_2B_4O_7$,$10H_2O$ und W. kristallisiert als erster Ausschuß $2Na_2O.3B_2O_3$, als zweiter $Na_2O.2B_2O_3$, als dritter $2Na.5BO_3$. BARTHE (*J. Pharm. Chim.* [6] **1**, 303; Ref. nach *J. B.* **1895**, 772).

C. *Ueberborsaures Natrium.* $NaBO_3,4H_2O$. — 1. Nach TANATAR (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 132; **29**, 162), soll sich bei der Elektrolyse einer konz. Lsg. von Natriumorthoborat Perborat bilden, was von CONSTAM u. BENNET (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 263), bestritten wird. TANATAR hält jedoch, (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 345), seine Angaben aufrecht; dagegen CONSTAM u. BENNET (*ibid.* 451). BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, (1905) 506 hatten das gleiche Resultat wie TANATAR. — 2. 62 g Borsäure werden in 500 ccm. W. gelöst, die Lsg. in Schnee gekühlt und in kleinen Portionen 87 g Na_2O_2 zugesetzt, wobei die Temp. nicht über 30° steigen darf. Bis zum nächsten Tage kristallisieren 45 g $NaBO_3$. CHRISTENSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1904** Nr. 6); BRUHAT u. DUBOIS. — 3. Durch Fällen einer mit H_2O_2 versetzten Lsg. von Orthoborat mit Alkohol, BRUHAT u. DUBOIS, oder durch Einwirkung des Doppelten der ber. Menge H_2O_2 auf eine gesättigte Boraxlösung und eine äquivalente Menge NaOH. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 132). — 4. Man entzieht der Lsg. des „Perborax" (D) durch Ansäuern mit Mineralsäuren die Hälfte des Alkalis. — Nach 3. große, durchsichtige, luftbeständige, monokline Prismen, von alkalischer Reaktion. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. Nach 4. ziemlich schwer lösliche, in trockenem Zustande sehr beständige, weiße Kristalle. Selbst bei gelinder Wärme absolut beständig gegen das CO_2 der Luft (Unterschied von dem Perborat von TANATAR). JAUBERT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 797). — Ist monatelang haltbar; verliert bei vorsichtigem Trocknen 3 Mol. H_2O, im Vakuum über P_2O_5 auch das vierte. BRUHAT u. DUBOIS. — Löst sich unter beträchtlicher Temp.-Erniedrigung. JAUBERT. 100 g H_2O lösen 1.17 g des Salzes. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **31**, (1898) 678). Auch TANATAR (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 132).

100 g W. lösen bei	15°	21°	26°	32°
g des Salzes	2.55	2.69	2.85	3.78.

JAUBERT u. LION (*Rev. gén. Chim. pur. appl.* [7] **8**, (1905) 163). — 100 g W. lösen bei 20° 2.5 T. des Salzes. Die Löslichkeit wird durch Zugabe von Wein-, Citronen- und Borsäure erhöht. BRUHAT u. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, (1905) 506). Lösungswärme in W. bei 16.1° —11.564 Kal.; in H_2SO_4 bei 17.29° —8.950. Zersetzungswärme des in W. gelösten Salzes durch H_2SO_4 : +2.614 Kal. TANATAR (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 132). Leitfähigkeit: $\mu_{1024} = 40.1$ $\mu_{32} = 30.7$. $\Delta = 9.4$. CONSTAM u. [illegible]
Lsg. ist bei gew. Temp. unveränderlich, entwickelt beim
stoff, gibt mit schwacher H_2SO_4 Wasserstoffperoxyd. $BaCl_2$
die entsprechenden Hyperborate als unl. Nd., $AgNO_3$ einen
Nd., welcher Sauerstoff abgibt. MELIKOFF u. P
löst sich $NaBO_3$ und gibt erst beim E
Gibt mit HCl Chlor, entwickelt O mit

Bromwasser und Br desgl.; oxydiert $(NH_4)_2S$ unter starker Wärmeentwicklung zu O-Verbindungen des Schwefels, gibt mit $HgNO_3$ einen Nd., der im Ueberschuß von $HgNO_3$ lösl. ist; beim Erwärmen entsteht metallisches Hg. Mit $HgCl_2$ rotgelber oder zimmtbrauner Nd., welcher freies Hg enthält; wird durch HgO beim Kochen reduziert; mit $AgNO_3$ gelbweißer Nd., der sich bald zersetzt; mit $AuCl_3$ Abscheidung von zimmtbraunem Au; mit $PtCl_4$ bei gew. Temp. keine Reaktion; mit $PdCl_4$ O-Entwicklung; mit $CuSO_4$ gelbgrüner Nd., der sich bald zersetzt; mit neutralem Bleiacetat gelbweißer Nd., mit basischem gelbbrauner, welcher beim Erwärmen unter O-Entwicklung verschwindet; mit PbO_2 lebhafte O-Entw., mit $MnCl_2$ braunschwarzer Nd., mit MnO_2 O-Entw.; mit $Co(NO_3)_2$ Nd., der sich bald unter O-Entw. zersetzt; mit CrO_3 und Ae., sowie mit Chromaten auf Säurezusatz die sehr scharfe Ueberchromsäurereaktion; mit Morphinchlorhydrat Nd. von farblosen nadelförmigen Kristallen, der bald unter O-Entw. in Lösung geht; mit Chininsulfat und Strychninnitrat weiße Ndd. CHRISTENSEN. — Die Lsg. besitzt ganz die Eigenschaften des H_2O_2; beim Eintragen des Kristallpulvers in 50% H_2SO_4 scheidet sich Borsäure ab und man erhält eine sehr stark wirkende Lsg. von H_2O_2. JAUBERT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 797). BRUHAT u. DUBOIS.

		MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.
Na_2O	20.11	19.7
B_2O_3	22.72	22.46
H_2O_2	22.07	21.6

			CHRISTENSEN. Darst. nach MELIKOFF	nach CHRISTENSEN.
B	7.14		7.17	6.97
Na	14.93		14.47	14.38
O disp.	10.38	57.14	57.28	56.95
H_2O	46.76			

		CONSTAM u. BENNETT.	TANATAR.
$NaBO_2$	42.86	42.96	—
H_2O	46.75	45.84	46.52
act.O	10.39	10.37	10.14
$NaBO_3,4H_2O$	100.00	99.17	

TANATAR fand 15.19 Na (Rechn. 14.92). — Eine Umrechnung dieser Analysen ergibt die Identität der Körper von MELIKOFF u. PISSARJEWSKY, CHRISTENSEN, CONSTAM u. BENNET u. TANATAR.

NaO,BO_3 konnte von MELIKOFF und PISSARJEWSKY nicht erhalten werden. Nach folgender Methode erhielt man allerdings ein Salz, welches mehr O enthielt, als das vorige, jedoch noch zu wenig für obige Formel. Man hält eine Lsg. von Borax, welche mit der auf $NaBO_3$ ber. Menge H_2O_2 versetzt ist, eine Stunde bei 40°, kühlt dann nach Zugabe eines kleinen Ueberschusses von NaOH und H_2O_2 und fällt mit dem gleichen Vol. von auf —10° gekühltem Alkohol. Weiße, kristallinische M., in trockenem wie feuchtem Zustande sich unter O-Entw. zersetzend, beim Umkristallisieren in Natriumperborat übergehend. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.

D. „*Perborax*“ (JAUBERT). $Na_2B_4O_8,10H_2O$. — Man vermischt trocken 248 g kristallisierte Borsäure mit 78 g Na_2O_2 und trägt das Pulver unter stetem Rühren in 2 Lit. kaltes W. ein, worin es sich zuerst glatt löst. Kristallisiert nach einiger Zeit als wenig lösl., kristallinisches, schneeweißes, Pulver. Gibt beim Lösen in W. H_2O_2; die Lsg. reagiert stark alkalisch. Es lösen sich in 100 g W.

bei	11°	22°	32°
g des Salzes:	4.2	7.1	13.8.

[illegible] gut haltbar. Beim Versuch des Um- [illegible] talle an O an. Enthielt 4.12% aktiven O [illegible] 139, (1904) 796).

Natrium, Bor und Fluor (Phosphor).

A. *Fluorborsaures Natrium.* — α) $Na_2O_2BFl,2NaFl,4H_2O = B\langle^{(ONa)_2}_{Fl},2NaFl,4H_2O$. — Löst man 1 Mol. $NaBO_2$, zugleich mit 3 Mol. NaFl in kochendem W., so liefert die Lsg. beim Verdunsten der ganzen Menge nach Kristalle dieses Salzes. BERZELIUS. Auch BASAROW (*Ber.* **7**, 1121) erhielt dieses Salz mit denselben Eigenschaften, hält es aber, da es beim Umkristallisieren zersetzt wird, für ein Gemenge. Es fällt aus Silbersalzen einen weißen und braunen Nd., wie Natriumborat. —

β) Aehnliche Kristalle, $Na_2O,2B_2O_3,12NaFl,22H_2O$, erhält man aus 1 Mol. Borax und 6 Mol. NaFl. Vielleicht eine Verbindung von α) und γ). —

γ) Ein drittes Salz wird durch Auflösen von 1 Mol. Borsäurekristallen mit 3 Mol. NaFl in siedendem W. erhalten (wohl $NaHO_2BFl,2NaFl$ d. h. $B\langle^{OH}_{ONa}{}_{Fl},2NaFl$).

Salz α) und β) verwittern in warmer Luft; geschmolzen und langsam abgekühlt, lassen sie NaFl auskristallisieren, welches durch kaltes W. von dem leichter schmelzbaren borsauren Salz getrennt werden kann, aber zugleich mit diesem in kochendem W. gelöst, wieder das anfängliche Salz liefert. BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1842**, 27; *Berzel. J. B.* **23**, 96). S. auch Fluorborsäure (Bd. I, 2) u. fluorbors. Kalium (Bd. II, 152).

B. *Phosphorborsaures Natrium.* — Borsäure bildet beim Schmelzen mit $Na_4P_2O_7$ eine M., welche durch W. oder A. unter Bildung von Na_3PO_4 zerlegt wird. Da zu dieser Umwandlung auf 1 Mol. $Na_4P_2O_7$ 1 Mol. B_2O_3 ausreicht, so ist das entsprechende Salz wohl $2Na_2O,B_2O_3,P_2O_5$ (oder $BO.Na_2PO_4$, KRAUT). PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 1249; *Bull. soc. chim.* [2] **18**, 171).

Natrium und Kohlenstoff.

A. *Acetylennatrium, Natriumcarbid.* Na_2C_2. — Kohlenstoff ist ohne Einwirkung auf Na. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **123**, (1896) 115). — Bei der Darstellung von Thiophenhomologen nach der FITTIG'schen Reaktion blieb in der Retorte ein brauner, explosiver Körper, besonders, wenn ein Ueberschuß von Na zur Verwendung kam. Derselbe entwickelte mit W. Acetylen und Wasserstoff. OPOLSKI (*Anz. Akad.* Krakau **1905**, 548). — 1. Natrium schmilzt bei gelindem Erwärmen im Acetylengase, bläht sich auf und absorbiert das Acetylen unter Bildung der Verbindung C_2HNa (vgl. B.); bei dunkler Rotglut zerstört es das Acetylen und bildet eine schwarze kohlige M. der Zusammensetzung C_2Na_2, ($C_2H_2 + 2Na = C_2Na_2 + 2H$), welche mit W. wieder C_2H_2 entwickelt. Allylen bildet bei schwachem Erwärmen mit Natrium ebenfalls Acetylennatrium, C_2Na_2, welches mit Kohle gemengt ist. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 188; *J. B.* **1866**, 514). DE FORCRAND (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1215) erhielt Na_2C_2 gleichfalls nur mit 37 % Kohle vermischt als schwarze Masse. — 2. Durch Dissoziation von Natriumacetylid-Acetylen. MOISSAN (*Compt. rend.* **127**, 917). — 3. Ganz rein erhältlich durch Erhitzen von C_2NaH im Wasserstoffstrom auf 220—230°. So dargestellt weißer Körper. MATIGNON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 775, 1026). — Weißes Pulver, spez. Gew. 1.575; unl. in Lösungsmitteln, unempfindlich gegen Stoß und Reiben. Wird bei gew. Temp. vom Sauerstoff der Luft nicht angegriffen, verbrennt aber bei gelindem Erwärmen zu Na_2CO_3. Verbrennt in Cl unter Abscheidung von Kohle, gibt mit Br Kohle und bromierte Kohlenwasserstoffe, mit Jod C_2J_4. H ist ohne Einwirkung; P gibt Natriumphosphid, Wasser gibt C_2H_2 und NaOH, bei größeren Mengen C_2Na_2 erfolgt Explosion und Abscheidung von C. HCl reagiert nach: $C_2Na_2 + 2HCl = 2NaCl + C_2 + H_2$, suspendiert man jedoch das Carbid in Ae., so verläuft die Rk. nach $C_2Na_2 + 2HCl = C_2H_2 + 2NaCl$. Wird in SO_2 oder CO_2 glühend, manchmal erst bei gelindem Erwärmen; dabei erfolgt Abscheidung von C. Wird von CO erst über 250° angegriffen; gibt mit H_2S bei 150° C_2H_2 und NaSH; N_2O_4 reagiert bei 270°, N_2O_5 bei 150° unter Glüherscheinung und Abscheidung

von Kohlenstoff. Oxydationsmittel liefern mit Na_2C_2 gegen Reibung sehr empfindliche Mischungen. Beim Verreiben mit gewissen Chloriden und Jodiden im Mörser erfolgt Erglühen und häufig Explosion, so mit denen des Hg, Pb, Al, Fe, P, wobei Metall und Kohle in Freiheit gesetzt werden. Aehnlich werden Sulfate schon beim Verreiben im Mörser reduziert. Matignon (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1033). — Thermische Daten: C_2Na_2 (fest) + $2H_2O$ = C_2H_2 (gasf.) + 2NaOH (Lsg.) + 37.6 Kal. — C_2 (Diam.) + Na_2 (fest) = C_2Na_2 . . . — 8.8 Kal. — C_2H_2 (gasf.) + Na_2 = C_2Na_2 (fest) + H_2 . . . + 49.3 Kal. Matignon, auch de Forcrand (*Compt. rend.* **120**. 1215; **124**, 1153).

B. *Natriumacetylid-Acetylen.* C_2Na_2,C_2H_2 oder C_2NaH. — Darst. vgl. auch A. — 1. Man leitet über Natrium, welches in einem Oelbade erwärmt werden kann, sorgfältig gereinigtes und getrocknetes C_2H_2, erwärmt dann zum Schmelzen des Na, und weiter bis 180°, indem man den Zerfall der gebildeten M. durch Schütteln unterstützt. Die letzten Partikeln des Na wandeln sich nur langsam um, doch ist das Reaktionsprodukt bereits nach einigen Stunden weiß und homogen. Matignon (*Compt. rend.* **124**, (1897) 775, 1026). — 2. Man leitet über Natriumhydrid Acetylen. Die Reaktion geht unter Entwicklung von Wasserstoff schon bei —80° vor sich, wenn eine Spur W. zugegen ist, sonst erst bei 42°. Moissan (*Compt. rend.* **137**, (1903) 463). — 3. Man leitet in die auf —40° abgekühlte Lsg. von $NaNH_3$ in Ammoniak Acetylen, wobei die blaue Lsg. farblos wird und Aethylen entwickelt; dann kühlt man weiter bis auf —60° ab oder verdunstet das NH_3. Moissan (*Compt. rend.* **127**, 913). — Mikroskopische, scheinbar rhomboedrische Blättchen, sehr zerfließlich und durch W. leicht zersetzbar; siedender Ae. ist ohne Einwirkung, abs. A. zersetzt energisch unter Entwicklung von C_2H_2 und Bildung von Alkoholat, in Ligroin v. spez. Gew. 0.899 sinkt es ohne Reaktion unter, in Cl, Br und Salpetersäuremonohydrat verbrennt es bei gewöhnlicher Temp.; suspendiert man es in Ligroin und fügt Jod hinzu, so wird der Acetylenrest verändert, während Na_2C_2 zurückbleibt. Aus flüssigem NH_3 umkristallisierbar. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum in C_2H_2 und C_2Na_2, Moissan, desgl. im Wasserstoffstrom bei 220°. Matignon. — Thermische Daten: C_2NaH(fest) + H_2O = C_2H_2(gasf.) + NaOH + 14.5 Kal. — C_2(Diam.) + H + Na(fest) = C_2HNa(fest) — 29.2 Kal. Matignon.

		Moissan.				
		1.	2.	3.	4.	5.
2C	50.00	49.36	49.68	—	—	49.62
Na	47.91	48.18	48.33	48.32	48.21	47.80
H	2.08	—	—	—	—	—
C_2Na_2,C_2H_2	99.99					

C. *Carbonyl-Natrium.* NaCO. — Man leitet in eine auf —50° abgekühlte Lsg. von Natrium in NH_3 so lange Kohlenoxydgas ein, bis die Lsg. entfärbt ist. — Weiß, schwach lila; detoniert bei 90° oder bei Zugabe eines Tropfens Wasser, sowie wenn auch schwieriger, durch Stoß. Hierbei bilden sich Na_2CO_3, Na_2O und Kohle, wohl auch etwas NaCN, bei Gegenwart von W. auch geringe Mengen von Wasserstoff. Joannis (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1520). — Die Zersetzung verläuft nach $4NaCO = Na_2CO_3 + Na_2O + 3C$. Joannis (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, (1906) 5). — Läßt man Wasserdämpfe auf NaCO einwirken, so färbt es sich rot, dann dunkelrotbraun, schließlich schwarzviolett und wird schließlich ohne Gasentwicklung in eine visköse dunkel- igkeit verwandelt. Joannis (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1520).

	Joannis.			
	1.	2.	3.	4.
	55.06	54.71	56.07	55.62
	44.94	45.29	43.93	44.38
	00.00	100.00	100.00	100.00

D. *Kohlensaures Natrium.* Na_2CO_3. — Bildung aus Natrium und CO_2 (Bd. I, 1, bei CO_2). Flüssiges CO_2 greift Natrium nicht an, erst nach einer Stunde zeigt sich wegen Anwesenheit einer Spur W. ein dünner Ueberzug von Bikarbonat. CAILLETET (*Compt. rend.* **75**, 1271; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, 20). Na_2O wird bei gewöhnlicher Temp. von CO_2 gleichfalls nicht angegriffen. BEKETOFF (*Ber.* **13**, 2391). Bei 400° vereinigen sich die beiden Körper plötzlich unter lebhaftem Erglühen sehr schnell. — Die Addition von CO an Na_2O findet bereits bei 290—300° statt, wobei sich ein Tropfen metallisches Na ausscheidet. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883**, 277; *Ber.* **16**, 1854). — Natriumhydroxyd zerfließt an feuchter Luft und wird dann durch Aufnahme von CO_2 wieder fest. — Findet sich in vielen Mineralwässern als Bikarbonat (Bilin, Ems, Karlsbad, Marienbad, Tarasp. u. a.) gelöst, auch in den Natronseen Aegyptens, Kaliforniens, Mexikos und anderer Länder, aus welchen letzteren es als sog. anderthalbfach kohlensaures Salz (S. 446) herauskristallisiert. Die Salzablagerungen der ostindischen Seen enthalten etwa gleiche Mengen Na_2CO_3 und $Na_4H_2(CO_3)_3$. WALLACE (*Chem. N.* **27**, 205; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, 263). In den Steppen Ungarns aus der Erde auswitterndes Natriumkarbonat, auch dasjenige, welches als Verwitterungskruste auf Thonschiefer oder als Mauersalpeter, KUHLMANN (*Ann.* **38**, 42), A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **25**, 230), beobachtet wurde, scheint die Zusammensetzung Na_2CO_3 zu haben, welches wasserfrei, KAYSER, und mit wechselndem Wassergehalt auftritt. S. Analysen natürlicher Soda von Ungarn: J. MOSER (*J. B.* **1859**, 812), SCHAPRINGER (*Dingl.* **189**, 495; *J. B.* **1868**, 931), von Aden, R. HAINES (*Pharm. J. Trans.* [2] **5**, 26; *J. B.* **1863**, 179), wasserfreier von Clausthal, KAYSER (*Jahrb. Mineral.* **1850**, 682; *J. B.* **1850**, 759 u. 821); von $Na_2CO_3,10H_2O$ als Mauersalpeter auf einer mit Zement geputzten Wand vorkommend, RITTHAUSEN (*J. prakt. Chem.* **102**, 375); von $Na_2CO_3,3H_2O$ aus den Cordilleren, SCHICKENDANTZ (*Ann.* **155**, 359). — Ueber Entstehung und Wesen der natürlichen Soda: CHATARD (*Bull. of the United States Geological Survey* **60**, 27). LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1893**, 3). HOOKER; HILGARD (*Ber.* **27**, 3624).

1. *Darstellung.* — I. *Durch geeignetes Umkristallisieren des natürlich vorkommenden.* S. POUTET (*J. Chim. méd.* **6**, 197), A. WERNER (*J. prakt. Chem.* **13**, 126.

II. *Aus der Asche natriumhaltiger Pflanzen.* — Die am Seestrande wachsenden Pflanzen, namentlich *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Statice*, *Mesembryanthemum*, *Chenopodium*. *Triglochin* u. a. liefern durch Verbrennen, welches in Gruben oder in Oefen [s. PELLIEUX u. MAZÉ-LAUNAY (*Ber.* **5**, 989)] vorgenommen wird, eine Asche, aus welcher durch Auslaugen und Abdampfen außer anderen Salzen Na_2CO_3 gewonnen wird. Man unterscheidet diese Aschen, je nach dem Ort ihrer Gewinnung und den Pflanzen, aus welchen sie stammen, als *Barilla* mit 25 bis 30 %, *Salicor* mit 14, *Blanquette* mit 3 bis 8 % Na_2CO_3 (*Wagner's chemische Technol.*, 8. Aufl., Leipzig 1871, 187). Die *Araxessoda*, nach WAGNER der Blanquette etwa gleichwertig, ist nach ABICH (*Bull. Petersb. Akad.* **8**, 333; *J. B.* **1850**, 638) viel reichhaltiger. Kelp und Varec, durch Einäschern von Tangen dargestellt, enthalten nur wenige Proz. Na_2CO_3, welches bei ihrer Verarbeitung auf Jod (vgl. Bd. I, 2) und auf KCl wohl gegenwärtig nicht mehr gewonnen wird. Auch das neben K_2CO_3 in der Asche der Rübenmelasse auftretende Na_2CO_3 wird, so weit bekannt, nur mit ersterem Salze gemengt in den Handel gebracht.

III. *Aus schwefelsaurem Natrium mit Hilfe von Kalk und Kohle.* LEBLANC's *Sodaprozess.* — Man glüht in Flammöfen (Handöfen oder Drehöfen) ein Gemenge von Na_2SO_4, Kreide oder Kalkstein und Steinkohle (ev. unter Umrühren mit einer eisernen Krücke), wobei aus der schmelzenden M. reichliche Mengen entzündlichen Kohlenoxyds entweichen, zieht die M., bevor diese Gasentwicklung aufgehört hat, aus dem Ofen, läßt sie in Blechkästen erkalten und mehrere Tage an der Luft liegen, zerkleinert und trennt durch systematisches Auslaugen mit W. von nicht mehr als 35° die lösl. Salze von dem unl., aus CaS, $CaCO_3$, CaO und überschüssiger Kohle bestehenden Rückstande. Die erhaltene Lauge, welche 23 bis 28° B. zeigt, liefert durch direktes Eindampfen ein unreines Sodasalz, welches außer 65 bis 70 % Na_2CO_3 wechselnde Mengen von NaOH, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2S, NaCl u. a. m. enthält und welches zur Umwandlung des NaOH in Na_2CO_3, des $Na_2S_2O_3$ und Na_2S in Na_2SO_4 unter Zusatz von Sägespänen oder Kohlenpulver kalziniert wird. Häufiger wird jedoch ein reineres Sodasalz dargestellt, indem man das beim Einengen der Lauge als Sodamehl niederfallende Na_2CO_3,H_2O, solange es sich unter stetem Zuleiten

…cher Lauge noch hinreichend frei von fremden Salzen ausscheidet, allein …ciniert und die hierbei übrig bleibende Mutterlauge auf NaOH verarbeitet.

1. *Verhältnis und Beschaffenheit der Rohmaterialien.* — LEBLANC wandte auf 100 T. …SO_4 100 T. $CaCO_3$ und 50 oder 55 T. Kohle an; die in 10 verschiedenen Fabriken ge…uchliche Mischung enthält nach SCHEURER-KESTNER (*Répert. chim. appl.* **1862**, 231; *C.-B.* …3, 452) auf 100 Na_2SO_4 90.2 bis 121 $CaCO_3$, 35 bis 73 Kohle, letztere von sehr ungleicher …chaffenheit. Dieses sind mit Berücksichtigung der Verunreinigungen auf 3 Mol. Na_2SO_4 …is 4 Mol. $CaCO_3$ und 12 bis 18 At. Kohle. (Rechn. 100 Na_2SO_4, 70.4 u. 93.9 $CaCO_3$, …8 u. 50.7 C); bei Versuchen in Tiegeln ist viel weniger Kohle nötig. In einer Zusammen…llung von LUNGE (*Handb. d. Sodaindustr.*) findet sich folgende Tabelle von Mischungen … Handöfen:

	Eigene Mischung	Mischung v. TENNANT (Glasgow) für kalz. Soda	desgl. für Kristallsoda (trockener Kalkstein)	Große Fabr. in Lancashire (trockener Kalkstein)	Kleine Fabr. in Lancashire (Kalk als nasser Schaum vom Kaustizieren mit 50 % CaO)	Große Fabr. am Tyne (Kreide mit 4—5 % H_2O)	Rheinische Fabr. 1878	Franz. Fabr. 1877 (Soda für Bleicher)	Dieselbe (Soda für Sodasalz)	Dieselbe (Soda f. kaustisches Sodasalz)	Elsässische Fabrik
…laubersalz	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
…reide oder Kalkstein	112.5—120	105	95	104	220	103	100	100	100	104	101—102
…ohle	46—52	53	56	60	67	60	45	32.7	34.8—36	36	39

Die Materialien brauchen nur oberflächlich gemischt zu sein. — Statt der Kreide kann man auch Aetzkalk anwenden; als Kohle dient nach PAYEN stark backende Steinkohle, nach J. KOLB zweckmäßiger (weil alsdann die Bildung von Cyanverbindungen vermieden wird) Koks. —

2. *Schmelzprozess.* — a) Durch die erste Einwirkung der Hitze wird das Na_2SO_4 des Gemisches mit Hilfe der Kohle zu Na_2S reduziert, wobei nach UNGER, SCHEURER-KESTNER u. a. fast ausschließlich CO_2, auch bei überschüssiger Kohle kein CO entwickelt wird. Ist statt der Kreide Aetzkalk angewandt, so nimmt dieser das entwickelte CO_2 oder das der Herdgase auf. — b) Das Na_2S setzt sich sogleich mit dem $CaCO_3$ in Na_2CO_3 und CaS um, auf Aetzkalk wirkt es nicht ein. Da aber ein Teil des $CaCO_3$ sein CO_2 verloren hat, bevor es Na_2S vorfand, so ist ein Ueberschuß an $CaCO_3$, wie ihn die Vorschriften enthalten, bei der fabrikmäßigen Darstellung erforderlich. Auch dient ein Teil dieses Ueberschusses dazu, die schmelzende Masse porös zu machen und das Ende der Operation anzuzeigen, da er in derselben in Berührung mit Kohle Kalk und CO bildet. Hiernach würden die Gleichungen $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$, und $Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3$ die Bildung der Soda ausdrücken, wie auch SCHEURER-KESTNER, PELOUZE u. a. annehmen; erhitzt man aber die Rohmaterialien in diesem Verhältnis, so bleibt nach J. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 118; *J. B.* **1866**, 849) die Hälfte des Na_2SO_4 unzersetzt, weil die Einwirkung der Kohle auf das $CaCO_3$ zu derselben Zeit wie die auf das Na_2SO_4, im ganzen also nach der Gleichung: $Na_2SO_4 + CaCO_3 + 3C = Na_2S + CaO + 2CO_2 + 2CO$ stattfindet. Da nun Na_2S nicht durch Kalk zersetzt wird, auch die Sodaschmelze kein Aetznatron enthält, so muß das CO_2 der Soda entweder das durch Reduktion des Na_2SO_4 entstandene sein oder aus den Feuergasen stammen, was nach KOLB sowohl durch den Umstand, daß die Darstellung in undurchlässigen Tiegeln nicht gelingt, sowie durch den anderen bestätigt wird, daß auch bei Anwendung von Aetzkalk statt Kreide Soda entsteht. Doch bestreitet SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **11**, 220; *J. B.* **1867**, 904) die Mitwirkung der Feuergase, die Unmöglichkeit, in Tiegeln Soda darzustellen und die Bildung von Aetzkalk bei der Reduktionstemperatur des Na_2SO_4. Erhitzt man nach ihm mit 100 T. Glaubersalz, 70 bis 75 T. Kreide, … beschickte Tiegel, indem man sie in die soeben aus dem Ofen kommende Soda… mit derselben bedeckt, so wird ätznatronfreie Soda gebildet, obgleich …chlossen sind … wird, wie ein besonderer Versuch zeigt, bei dieser …t durch K… …t, vielmehr nimmt, wenn man den Tiegel mit …beschickt… …rch Reduktion des Na_2CO_3 freiwerdende CO_2 …da erze… …GE (*Handb. d. Sodaind.* II, 404) bestätigt die …-KEST… …he. — c) Eine bei zu niedriger Temp. dar-

gestellte und daher nur gefrittete, nicht geschmolzene Rohsoda enthält viel Na_2S. Andererseits kann bei zu starkem Erhitzen Natrium verflüchtigt werden, auch ist solche verbrannte Soda rotfleckig und gibt an Alkohol Na_2S ab, welches unter Entwicklung von CO durch Einwirkung von CaS auf $CaCO_3$ gebildet wurde nach $2CaS + Na_2CO_3 = Na_2S_2 + 2CaO + CO$. SCHEURER-KESTNER. — Sog. schwarze Schmelzen enthalten zuviel Kohle und hätten länger geschmolzen werden müssen. — Sog. weiße Schmelzen (Schimmel) enthalten zuviel Kalkstein, dessen übermäßiger Zusatz seinerseits das Entstehen der roten Schmelzen verhindert. — Dicht geflossene (sog. weiche) Schmelzen sind schwer auszulaugen. — Wird fertige Sodaschmelze noch längere Zeit in sauerstoffhaltiger Ofenluft erhitzt, so geht das CaS in Gips über, welcher dann beim Auslaugen Na_2SO_4 erzeugt. PELOUZE (*Compt. rend.* **48**, 768; *J. B.* **1859**, 716). J. KOLB.

3. *Beschaffenheit der Sodaschmelze* (*Rohsoda*). — Die Sodaschmelze enthält Na_2CO_3, $CaS,CaCO_3$ und CaO, außerdem Al_2O_3,FeO und Fe_2O_3, SiO_2, Kohle, Na_2SO_4 und NaCl, auch Na_2S, falls etwas davon der Zers. entgangen, oder Na_2S_2, falls zu stark erhitzt worden ist. Sie enthält kleinere Mengen durch A. ausziehbares NaCNS und Na_2SeO_4. SCHEURER-KESTNER (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 119; *Techn. J. B.* **1870**, 178). S. auch UNGER (*Ann.* **81**, 289; *J. B.* **1852**, 773) und unten. — Sie enthält kein Na_2O und kein Calciumoxysulfuret, wie THÉNARD, DUMAS, UNGER u. a. annahmen. Dieses geht, außer aus dem Verhalten beim Auslaugen, (s. unten), auch aus folgendem hervor: a) Na_2O mit $CaCO_3$ geschmolzen bildet CaO und Na_2CO_3. KYNASTON (*Chem. Soc. Qu. J.* **2**, 155; *J. B.* **1859**, 152; *The Chemist* **1860**, 371; *Techn. J. B.* **1863**, 236). Alkohol entzieht weder der trockenen, KYNASTON, noch, was beweisender ist, der angefeuchteten Sodaschmelze NaOH. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 283; *J. B.* **1866**, 848). — b) Der Gehalt der Sodaschmelzen an CaO ist selten groß genug, um mit dem vorhandenen CaS Oxysulfuret zu bilden, weder das von DUMAS angenommene CaO,2CaS, noch das von UNGER CaO,3CaS. Die aus gleichen Mol. Na_2SO_4 und $CaCO_3$ dargestellte Sodaschmelze enthält keinen CaO. — Außerdem vereinigen sich CaS und CaO nicht beim Glühen. PELOUZE. — Ueber Verunreinigungen s. S. 437.

4. *Veränderungen der Sodaschmelze an der Luft.* — Trockene kohlendioxydfreie Luft bewirkt bei gewöhnlicher Temp. und bei 100° keine Veränderung. J. KOLB, erst bei 200 bis 300°, PELOUZE, und rascher beim Glühen tritt Bildung von $CaSO_4$ ein. Auch trockenes CO_2 wirkt nicht ein, feuchtes CO_2 erzeugt $CaCO_3$ und $Ca(SH)_2$. An feuchter kohlendioxydhaltiger Luft entstehen nacheinander $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$, das Na_2S wird in $Na_2S_2O_3$, das CaS langsamer in $CaSO_4$ (zunächst wohl auch in CaS_2O_3, KRAUT) verwandelt. Aus den Cyanverbindungen wird an feuchter Luft NH_3 entwickelt. Enthält die Sodaschmelze Eisen, welches in ihr als Fe_2O_3 vorkommt, so wird dieses durch das CaS zunächst in FeS übergeführt, hierauf in $FeSO_4$, wirkt als solches auf ein zweites Mol. CaS und bewirkt in dieser Weise eine fortschreitende Gipsbildung. J. KOLB. — Eine Sodaschmelze mit 29 % Na_2CO_3 enthielt nach 27 Jahre langem Liegen nur noch eine Spur davon. O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **79**, 127; *J. B.* **1859**, 716).

5. *Verhalten der Sodaschmelze beim Auslaugen und Reinigung der Rohsodalauge.* — Ein Haupterfordernis der Sodafabrikation ist es, leicht auslaugbare Schmelzen zu erzielen. Beim Auslaugen der Sodaschmelze mit W. werden Laugen erhalten, deren Gehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S mit der Konzentration, der Dauer des Auslaugens und der Temp. wechselt, indem durch diese Verhältnisse ein kleinerer oder größerer Teil des in der Sodaschmelze enthaltenen Na_2CO_3 in NaOH oder Na_2S verwandelt wird. — a) Wird Sodaschmelze mehrere Tage mit kaltem W. in der Ruhe behandelt, so enthält die Lauge außer Na_2CO_3 NaOH und eine Spur Na_2S; der Sodarückstand enthält allen Kalk als CaS oder an CO_2 gebunden; er verändert eine Lösung von Na_2CO_3, mit der man ihn übergießt, nicht mehr. — b) Dieselbe Sodaschmelze auf dem Filter mit kaltem W. ausgewaschen liefert eine Lauge mit nur $^1/_3$ soviel NaOH als bei a) erhalten wurde und einen Rückstand, welcher mit einer Lsg. von Na_2CO_3 noch NaOH zu bilden vermag. — c) Kocht man dieselbe Sodaschmelze 4 Stunden mit Wasser, so enthält die Lsg. außer ebensoviel NaOH wie a), noch viel durch Einwirkung des CaS aus Na_2CO_3 erzeugtes Na_2S. Ebenso bildet der Sodarückstand b), wenn er mit Sodalsg. gekocht wird, außer NaOH auch Na_2S. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 283; *J. B.* **1866**, 848). — Aehnliche, zum Teil ältere Versuche, meist angestellt, um die Nichtexistenz eines Calciumoxysulfurets in der Sodaschmelze zu erweisen, rühren von KYNASTON (*Chem. Soc. Qu. J.* **11**, 155; *J. B.* **1858**, 647) her; dieser nimmt eine Verbindung von CaS mit $CaCO_3$:$CaCO_3$,2CaS in dem Sodarückstande an, W. GOSSAGE (*Chem. N.* **1862**, 269; *Techn. J. B.* **1863**, 243), SCHEURER-KESTNER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, 412; *J. B.* **1864**, 766).

Das Na_2S der Sodalaugen kann entweder in der Sodaschmelze fertig gebildet sein und ist der Einwirkung des $CaCO_3$ beim Schmelzen entgangen, oder wurde in überhitzter Soda durch Wechselwirkung von CaS_2 oder KSH mit Na_2CO_3 erzeugt. KYNASTON. SCHEURER-KESTNER. Oder es ist aus der Umsetzung des CaS mit Na_2CO_3 beim Auslaugen hervorgegangen. Diese Umsetzung erfolgt leichter in sehr verdünnten Flüssigkeiten, als in

solchen, welche viel überschüssiges Na_2CO_3 enthalten und wird durch NaOH oder $Ca(OH)_2$ in der Lösung verhindert oder verzögert. J. Kolb.

Zur Entfernung des in der Lauge enthaltenen Na_2S läßt man dieselbe durch einen Koksturm einem kräftigen Luftstrom entgegentröpfeln, welcher oxydierend wirkt, Gossage. Aehnlich und billiger wirkt ein Dampfstrahlinjektor, Hargreaves. Auch die „Karbonisation", d. h. das Einleiten von aus Kalkstein erbranntem CO_2 bewirkt Ueberführung von Na_2S in Na_2CO_3, ist aber **allein** nicht ausreichend. Durch Karbonisation wird auch das in Lsg. befindliche NaOH in Soda verwandelt, sowie $Ca(OH)_2$, Natriumaluminat und -silikat ausgefällt, häufig als künstlicher Gay-Lussit $Na_2CO_3,CaCO_3,5H_2O$, oder als ein Silicokarbonat $Na_{18}Ca_8Al_2(Si,C)_{21}O_{63},30H_2O$, Rammelsberg (*Ber. Berl. Acad.* **1880**, 777), als rhombisches $2Na_2CO_3,CaCO_3,5H_2O$, Reidemeister (*Chem. Ind.* **1884**, 42), als Na-Al-Silikat oder auch als Na-Silikat.

Das Fe_2O_3 der Sodaschmelzen geht beim Auslaugen in FeS über und löst sich als solches weder in Na_2CO_3 noch in NaOH. Enthält aber die Soda Na_2S oder wird dieses beim Auslaugen gebildet, so entsteht das die Laugen grün oder gelbbraun färbende Eisennatriumsulfid, welches sich besonders in konz. Laugen löst und die sich aus ihnen abscheidende Soda gelb oder rot färbt. Solche Laugen hinterlassen beim Abdampfen schwarze rotglänzende oder bei geringerem Eisengehalt gelbrote Massen, welche beim Schmelzen farblos werden, sich beim Anziehen von Wasser wieder färben, an der Luft grün und endlich unter Bildung von $Na_2S_2O_3$ ockrig werden. Beim Stehen, besonders in verdünntem Zustande, setzen sie das Doppelsalz ab und entfärben sich. Auch Kochsalz und Ammoniumsalze fällen dasselbe, J. Kolb, ebenso bewirken Einblasen von Luft, O. Ward, Erhitzen mit Salpeter, Bleisalze, Balard, Chlorkalk, Kupferoxyd, Prückner, Spateisenstein, Habich, und $FeSO_4$, J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 106; *J. B.* **1866**, 849) die Entfärbung solcher Laugen. $PbSO_4$ klärt sie rasch durch Bildung von PbS. E. Kopp (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, 431). Durch Zusatz von PbO werden sowohl Sulfide zersetzt, als auch Eisen niedergerissen. Owen (*Engl. Pat.* 757 v. 19. Jan. 1885). Sulfidschwefel wird durch Elektrolyse entfernt. Deacon u. Hurter (*Engl. Pat.* 1844 v. 10. Febr. 1885). Newall u. Lisson fällen das Eisen durch ZnO und CO_2 als Ferrocyanzink, welches durch NaOH wieder zu $Na_4Fe(CN)_6$ und $Zn(OH)_2$ umgewandelt werden kann. Hurter, Carey u. Gaskell beseitigen das Fe in $Na_4Fe(CN)_6$ nach: $Na_4Fe(CN)_6 + 6Na_2S_2O_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 6NaCNS + 6Na_2CO_3 + 2NaHCO_3 + FeO$. —

6. *Verhalten der Sodalaugen.* — CO_2 fällt aus der Lauge ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat. Scheurer-Kestner. — Das beim Einkochen niederfallende Sodamehl enthält als Verunreinigungen Kieselsäure, $Al(OH)_3$ und eine allmählich steigende Menge NaOH. Sind die Laugen kochsalzfrei, aber reich an Na_2SO_4, so fällt dieses beim Einkochen zuerst und um so rascher heraus, je mehr NaOH zugegen ist. NaCl bleibt bis gegen Ende des Einkochens gelöst und mengt sich dann in steigender Menge dem Sodamehl bei. Sind gleichzeitig NaCl und Na_2SO_4 vorhanden, so ist die ausgeschiedene Soda anfangs durch die Hauptmenge des Sulfats, zuletzt hauptsächlich durch Kochsalz verunreinigt. J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 127; *J. B.* **1866**, 849). Aus ätznatronhaltigen Laugen scheiden sich beim Einkochen allmählich alle anderen Salze ab, so daß nur NaOH gelöst bleibt. Kolb.

7. *Sodarückstände.* — Ihr Gehalt an Kalk ist ein wechselnder und beträgt bei den Rückständen der Fabriken 1 bis 6%. Pelouze. Andere Rückstände enthalten den gesammten Kalk an CO_2 gebunden oder als CaS. Dubrunfaut (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 346; *J. B.* **1864**, 767). Noch andere enthalten auf 2 Mol. CaS 1 Mol. Kalk, E. Kopp (*Compt. rend.* **61**, 560; *J. B.* **1865**, 778), doch ist dieses Verhältnis schwankend, von dem der Rohmaterialien abhängig und berechtigt nicht zu der Annahme eines Calciumoxysulfurets. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **61**, 640; *J. B.* **1865**, 778). Sie erzeugen mit Na_2CO_3 weniger leicht NaOH, als der in ihnen enthaltene Kalk für sich tun würde, auch bilden sie weniger Na_2S als CaS für sich mit Na_2CO_3 zusammengebracht. Aber eine Mischung von CaS und CaO verhält sich gegen Na_2CO_3 wie Sodarückstand, E. Kopp (*Compt. rend.* **61**, 796; *J. B.* **1865**, 778), nach Kopp, weil beide sich zu Calciumoxysulfuret verbinden, nach Scheurer-Kestner, weil die Gegenwart des Kalks, NaOH bildend, die Zers. des CaS beeinflußt. S. oben. — Die Rückstände enthalten unlösliche Natriumverbindungen und bedingen dadurch den Natriumverlust in der Sodafabrikation, welcher bis zu 5% und darüber vom Natrium der Sodaschmelze beträgt. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **75**, 1184; *C.-B.* **1873**, 88). Sie enthalten einen Teil des Natriums als Eisennatriumsulfid, E. Kopp, einen anderen als Aluminium-Natriumsilikat. Petersen (*Techn. J. B.* **1866**, 164).

8. *Regeneration des Schwefels aus den Rückständen etc.* — An der Luft getrockneter Sodarückstand enthält auch CaS_2 und CaS_2O_3. Unger. Durch die beim Liegen an feuchter Luft eintretende Oxydation werden nacheinander gebildet Calciumpolysulfid, CaS_2O_3, welches sich dann in Schwefel und $CaSO_3$ zerlegt, und endlich $CaSO_4$. Ist auch CO_2 zugegen, so werden vorübergehend H_2S und Schwefel in Freiheit gesetzt, welche dann ebenfalls zur Bildung von Calciumpolysulfid, CaS_2O_3 und von $Ca(SH)_2$ Anlaß geben. Diese Verhältnisse benutzt man zur Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen. Man läßt dieselben

gestellte und daher nur gefrittete, nicht geschmolzene Rohsoda enthält viel Na... seits kann bei zu starkem Erhitzen Natrium verflüchtigt werden, auch ist sol... Soda rotfleckig und gibt an Alkohol Na_2S ab, welches unter Entwicklung ... Einwirkung von CaS auf $CaCO_3$ gebildet wurde nach $2CaS + Na_2CO_3 = Na_2S_2$ ... Scheurer-Kestner. — Sog. schwarze Schmelzen enthalten zuviel Kohle und hätten ... schmolzen werden müssen. — Sog. weiße Schmelzen (Schimmel) enthalten zuviel ... dessen übermäßiger Zusatz seinerseits das Entstehen der roten Schmelzen ... Dicht geflossene (sog. weiche) Schmelzen sind schwer auszulaugen. — Wird ... schmelze noch längere Zeit in sauerstoffhaltiger Ofenluft erhitzt, so geht das ... über, welcher dann beim Auslaugen Na_2SO_4 erzeugt. Pelouze (*Compt. rend.* ... 1859, 716). J. Kolb.

3. *Beschaffenheit der Sodaschmelze* (*Rohsoda*). — Die Sodaschmelze enth... $CaS, CaCO_3$ und CaO, außerdem Al_2O_3, FeO und Fe_2O_3, SiO_2, Kohle, Na_2SO_4 und Na_2S, falls etwas davon der Zers. entgangen, oder Na_2S_2, falls zu stark er... ist. Sie enthält kleinere Mengen durch A. ausziehbares NaCNS und Na_2SeO_3; Kestner (*Bull. soc. chim.* [2] 14, 119; *Techn. J. B.* 1870, 178). S. auch U... 289; *J. B.* 1852, 773) und unten. — Sie enthält kein Na_2O und kein Calcium... wie Thénard, Dumas, Unger u. a. annahmen. Dieses geht, außer aus dem V... Auslaugen, (s. unten), auch aus folgendem hervor: a) Na_2O mit $CaCO_3$ ge... CaO und Na_2CO_3. Kynaston (*Chem. Soc. Qu. J.* 2, 155; *J. B.* 1850, 152; 1860, 371; *Techn. J. B.* 1863, 236). Alkohol entzieht weder der trockenen. K... was beweisender ist, der angefeuchteten Sodaschmelze NaOH. Pelouze (*A*... [4] 7, 283; *J. B.* 1866, 848). — b) Der Gehalt der Sodaschmelzen an CaO i... genug, um mit dem vorhandenen CaS Oxysulfuret zu bilden, weder das v... nommene CaO,2CaS, noch das von Unger CaO,3CaS. Die aus gleichen M... $CaCO_3$ dargestellte Sodaschmelze enthält keinen CaO. — Außerdem vereinig... CaO nicht beim Glühen. Pelouze. — Ueber Verunreinigungen s. S. 437.

4. *Veränderungen der Sodaschmelze an der Luft.* — Trockene kohlen... bewirkt bei gewöhnlicher Temp. und bei 100° keine Veränderung. J. K... bis 300°, Pelouze, und rascher beim Glühen tritt Bildung von $CaSO_4$ ein... CO_2 wirkt nicht ein, feuchtes CO_2 erzeugt $CaCO_3$ und $Ca(SH)_2$. An feucht... haltiger Luft entstehen nacheinander $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$, das Na_2S wir... CaS langsamer in $CaSO_4$ (zunächst wohl auch in CaS_2O_3, Kraut) verw... Cyanverbindungen wird an feuchter Luft NH_3 entwickelt. Enthält die S... welches in ihr als Fe_2O_3 vorkommt, so wird dieses durch das CaS zunä... geführt, hierauf in $FeSO_4$, wirkt als solches auf ein zweites Mol. CaS in... Weise eine fortschreitende Gipsbildung. J. Kolb. — Eine Sodaschmelze... enthielt nach 27 Jahre langem Liegen nur noch eine Spur davon. O. I... *Chem.* 79, 127; *J. B.* 1859, 716).

5. *Verhalten der Sodaschmelze beim Auslaugen und Reinigung* ... Ein Haupterfordernis der Sodafabrikation ist es, leicht auslaugbare S... Beim Auslaugen der Sodaschmelze mit W. werden Laugen erhalt... Na_2CO_3, NaOH und Na_2S mit der Konzentration, der Dauer des Ausl... wechselt, indem durch diese Verhältnisse ein kleinerer oder größerer ... schmelze enthaltenen Na_2CO_3 in NaOH oder Na_2S verwandelt w... schmelze mehrere Tage mit kaltem W. in der Ruhe behandelt, so e... Na_2CO_3 NaOH und eine Spur Na_2S; der Sodarückstand enthält allen CO_2 gebunden; er verändert eine Lösung von Na_2CO_3. mit der m... mehr. — b) Dieselbe Sodaschmelze auf dem Filter mit kaltem W... eine Lauge mit nur $^1/_3$ soviel NaOH als bei a) erhalten wurde und ei... mit einer Lsg. von Na_2CO_3 noch NaOH zu bilden vermag. — c) K... schmelze 4 Stunden mit Wasser, so enthält die Lsg. außer eben... viel durch Einwirkung des CaS aus Na_2CO_3 erzeugtes Na_2S. E... stand b), wenn er mit Sodalsg. gekocht wird, außer NaOH au... *Chim. Phys.* [4] 7, 283; *J. B.* 1866, 848). — Aehnliche, zum T... angestellt, um die Nichtexistenz eines Calciumoxysulfurets in der S... rühren von Kynaston (*Chem. Soc. Qu. J.* 11, 155; *J. B.* 1858, 64... Verbindung von CaS mit $CaCO_3$:$CaCO_3$,2CaS in dem Sodarückstan... *N.* 1862, 269; *Techn. J. B.* 1863, 243), Scheurer-Kestner (*Ann.* ... *J. B.* 1864, 766).

Das Na_2S der Sodalaugen kann entweder in der Sodaschmel... ist der Einwirkung des $CaCO_3$ beim Schmelzen entgangen, o... Soda durch Wechselwirkung von CaS_2 oder KSH mit Na_2CO_3 erzeu... Kestner. Oder es ist aus der Umsetzung des CaS mit Na_2CO_3 ... gegangen. Diese Umsetzung erfolgt leichter in sehr verdünn...

und Eisen verbundenen Natriums bereits als Na_2CO_3, der Rest als Na_2O in der Schmelze enthalten ist, und daß die Schmelze bei Anwendung von mehr Fe_2O_3 als diese Gleichung erfordert, metallisches Eisen oder Ferrooxyd beigemengt enthält. Wasser bildet aus der Schmelze eine schwarze Gallerte, welche mit mehr W. wegen Gehalt an Eisennatriumsulfid zu einer grünschwarzen Flüssigkeit gelöst wird; CO_2 macht die mit W. befeuchtete Schmelze rasch und stark aufschwellen, entwickelt H_2S und bewirkt, daß das FeS beim Auslaugen mit Wasser als dichter nicht emulsionsartiger Rückstand, jedoch noch natriumsulfidhaltig zurückbleibt. Bei Gegenwart von Sauerstoff enthält die Lauge auch $Na_2S_2O_3$, daher Luftzutritt zu vermeiden ist. WALDECK (*Dingl.* **192**, 417; *Techn. J. B.* **1869**, 179) fand die aus 105 T. Na_2SO_4, 40 Fe_2O_3 und 25 Kohle (also aus 6, 2 und 16 Mol.) im Gußeisentiegel dargestellte Schmelze kohlensäurefrei, der Eisengehalt hatte sich durch Aufnahme von Eisen aus dem Tiegel von 1 auf 5 vergrößert.

V. *Aus Natriumsulfat nach anderen Methoden.* (Vgl. auch S. 426.) — 1. Durch Umsetzung mit K_2CO_3-Lsg. werden K_2SO_4 und Soda erhalten. HAGEN (1768). — 2. Durch Zers. mit $Ca(OH)_2$, DELIUS (1789), ACHARD, SCHEELE u. a., mit $Sr(OH)_2$, UNGERER (*Dingl.* **188**, 144), mit $Ba(OH)_2$, H. FULLER, SAMUEL, mit $BaCO_3$, KÖLREUTER, C. LENNIG, oder besser mit $BaH_2(CO_3)_2$ WAGNER, BRUNNER. Die Zers. durch Kalk, welche unter gewöhnlichen Umständen unvollständig ist, ANTHON, wird durch Kochen unter starkem Druck beschleunigt und vervollständigt. A. G. HUNTER (*London Journ. of arts* **1866**, 222; *Techn. J. B.* **1866**, 126), sie verläuft bei Gegenwart von $BaCO_3$ gleichfalls vollständiger. FRIES (*Dingl.* **238**, 71). Ein Gemenge von Alkalisulfaten und gepulvertem Kalkstein zersetzt sich, wenn es unter Wasser mit CO_2 behandelt wird, in 5 Stunden zu Alkalikarbonat und Gips. PONGOWSKI (*Ber.* **6**, 1140). — 3. In ähnlicher Weise wie NaCl (vgl. S. 435) wird auch Na_2SO_4 durch Glühen mit Thonerde im Wasserdampfe in Natriumaluminat verwandelt, TILGMAN; leichter und gleichfalls unter Auftreten von SO_2 erfolgt die Zers. beim Zusammenschmelzen von Glaubersalz und Thonerde oder Kieselsäure und Kohle. BUCHNER. v. BEADER. VOGT u. FIGGE, (*D. R.-P.* 31675), rösten Glaubersalz mit Thon, Magnesia, Kalk oder Kieselsäure und behandeln die entstandene lockere M. mit CO, wodurch Sulfat zu Sulfid reduziert wird. Das gleichzeitig entstehende CO_2 wird zur Ueberführung von Sulfid in Karbonat benutzt. — 4. Natriumsulfat wird bei leichter Rotglut unterhalb des Schmp. von Na_2SO_4 und Na_2CO_3 mit einem Gemisch von CO_2 und CO behandelt, nach: $Na_2SO_4 + CO_2 + CO = Na_2CO_3 + SO_2 + CO_2$. KAYSER, YOUNG und WILLIAMS (*D. R.-P.* 36386). SMITH u. HART (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 643), konnten diese Reaktion nicht bestätigen. — 5. Die Lsg. von Glaubersalz wird mit $CaSO_3$ versetzt und SO_2 hineingeleitet. Die so entstehende Lsg. von $NaHSO_3$ wird mit Kalkmilch umgesetzt. GUTZKOW (*Dingl.* **236**, 148). — 6. Man erhitzt gelöschten Kalk sowie Kresol oder Phenol mit Na_2SO_4, wobei sich $CaSO_4$ und Kresolnatrium bildet, welch letzteres in wßr. Lsg. mit CO_2 zerlegt wird. STAVELEY (*J Soc. Chem. Ind.* **7**, 807; *Engl. Pat.* 17657). CHEM. FABRIK GRÜNAU (*D. R.-P.* 48270). — 7. Man reduziert Na_2SO_4 in der Hitze zu Sulfid und verwandelt dieses durch CO_2 und Dampf in Karbonat. DAVIS (*Z. angew. Chem.* **1888**, 615).

VI. *Aus Natriumsulfid.* — 1. Durch Zers. mit CO_2. GREN, PELLETAN u. viele andere. S. unten. — 2. Durch Behandeln von Na_2S-Lsg. mit $Al(OH)_3$, wobei H_2S entweicht und durch CO_2 zersetzbares Natriumaluminat erhalten wird. WAGNER. — 3. Durch Zers. der Lsg. des Natriumsulfids mit Cu_2O und Umwandlung des erzeugten NaOH in Na_2CO_3 durch Glühen mit Sägespänen. PRÜCKNER. PERSOZ. So nach R. WAGNER (*Regesten der Sodafabrikation*, Leipzig 1866, woselbst auch die Literatur über diese Vorschläge zu finden ist, und *Techn. J. B.* **1863**, 223). — Die Natriumsulfidlösung kann durch Umsetzung von BaS mit Na_2SO_4 gewonnen werden. CHEMISCHE FABRIK BUCKAU (*D. R.-P.* 57707), brauchbare Alkalisulfidlaugen erhält man auch z. B. durch Einfließenlassen Na_2S-haltiger Schlacken in Wasser. ALKALINE REDUCTION SYNDICATE (*D. R.-P.* 52536). —

VII a. *Aus Kryolith.* — 1. Durch Glühen mit Kalk, wodurch der Kryolith nach der Gleichung: $Na_3AlFl_6 + 3CaO = Na_3AlO_3 + 3CaFl_2$ umgesetzt wird. — Man vermischt 100 T. gepulverten Kryolith mit etwas mehr als 127 T. $CaCO_3$, erhitzt das Gemenge im Flammofen nicht bis zum Zusammensintern, trägt es noch heiß in Wasser ein und läßt in die gewonnene Auflösung von Natriumaluminat das beim Glühen des Kryolith-Kalkgemenges erzeugte

CO_2 eintreten, wodurch natriumhaltiges $Al(OH)_3$ gefällt wird. Die überstehende Lsg. von Na_2CO_3 wird entweder zur Kristallisation verdampft oder durch Behandeln mit Kalk auf NaOH verarbeitet. H. SCHWARZ, Beschreibung der Harburger Kryolithfabrik (*Dingl.* **166**, 283; *J. B.* **1862**, 666), welche nach dem Verfahren von J. THOMSEN (*Dingl.* **166**, 441) arbeitet. Andere Beschreibungen von J. BING (*Répert. chim. appl.* **1862**, 463; *C.-B.* **1863**, 960); L. SMITH (*Chem. N.* **23**, 270; *C.-B.* **1871**, 406); Beschreibung des Ofens: J. THOMSEN (*Dingl.* **167**, 362; *Techn. J. B.* **1863**, 339). — 2. Man kocht fein gepulverten Kryolith entweder mit 6 Mol. Aetzkalk und Wasser, wodurch eine Lsg. von Natriumaluminat erhalten wird, die man wie beschrieben behandelt; oder man wendet auf 2 Mol. Kryolith 15 Mol. Kalk an, wodurch beim Kochen NaOH, Calciumaluminat und $CaFl_2$ entstehen ($2[Na_3AlFl_6] + 15Ca(OH)_2 = 6NaOH + Ca_3Al_2O_6 + 6CaFl_2 + 12H_2O$). L. SMITH. SAUERWEIN (*Mitteil. hannover. Gewerbever.* **1862**, 170; *C.-B.* **1862**, 577; *J. B.* **1862**, 666) kocht ebenfalls 3 T. Kryolith mit 2 T. Kalk und Wasser, aber zersetzt die gewonnene und vom $CaFl_2$ getrennte Lsg. von Natriumaluminat durch Kochen mit etwas mehr als der zuerst angewandten Menge Kryolith zu $Al(OH)_3$ und NaFl, welches letztere Salz durch Kochen mit Kalk unlösliches $CaFl_2$ und NaOH liefert. Statt des Kalks läßt sich auch $Ba(OH)_2$ zur Zers. des Kryoliths verwenden. R. WAGNER (*Techn. J. B.* **1863**, 343). — Oder man kocht 1 T. Kryolith und 1 T. $CaCO_3$ mit 30 bis 40 T. Wasser unter Zugabe von etwas Na_2CO_3, welches zur Einleitung der Reaktion erforderlich ist. Die vom gebildeten $Al(OH)_3$ und $CaFl_2$ abfiltrierte Sodalösung wird eingedampft. BAUER (*D. R.-P.* 54824). —

VIIb. *Aus Natriumfluorid.* — NaFl, gelatinöse Kieselsäure und CO_2 setzen sich um nach: $6NaFl + SiO_2 + 4CO_2 + 2H_2O = Na_2SiFl_6 + 4KHCO_3$; man verwendet eine 30%ige Lsg. von NaFl; das entstehende Na_2SiFl_6 wird durch Flußspatschlamm in $CaSiFl_6$ und NaFl umgewandelt. KRANZ (*D. R.-P.* 65784).

VIII. *Aus Kochsalz mit Hülfe von Ammoniumkarbonat.* — Methode von HEMMING, DYAR, GREY u. HARRISON, nach welcher SCHLÖSING u. ROLLAND (*Ann. Chim. Phys.* [4] **14**, 5; *Techn. J. B.* **1868**, 199) von 1855 bis 1858 zu Puteaux fabrikmäßig Soda darstellten; später von M. HONIGMANN in Aachen, E. SOLVAY in Couillet bei Charleroi (*Bull. soc. chim.* [2] **19**. 479; *Ber.* **6**, 842 u. 846) und seit der Wiener Ausstellung an vielen andern Orten angewandt, hat diese Methode dann den Leblanc-Prozeß zum großen Teil verdrängt. Siehe R. WAGNER (*Deutsch. Industr. Ztg.* **1873**, 341; *C.-B.* **1873**, 636); BOULOUVARD (*Bull. soc. chim.* [2] **19**, 286). — Man leitet in eine Lösung von 30 bis 33 T. NaCl in 100 T. W, 8.5 bis 10 T. Ammoniakgas und hierauf überschüssiges CO_2, wodurch NH_4Cl und $NaHCO_3$ gebildet werden, welches letztere sich größtenteils ausscheidet, durch Abschleudern und Waschen gereinigt und durch Glühen in Na_2CO_3 verwandelt wird. Die Mutterlauge läßt beim Erhitzen für sich CO_2 und NH_3 entweichen, den Rest des NH_3 gewinnt man durch Erhitzen mit Kalk. TH. SCHLÖSING (*Repert. of Pat. Invent.* June **1855**, 489; *Techn. J. B.* **1855**, 60). Wendet man auf 100 T. NaCl, das vorher mit Hilfe von Soda von Calcium- und Magnesiumsalzen befreit ist, 22 T. NH_3 (etwa gleiche Moleküle) an, so bleibt mehr als die Hälfte des NaCl unzersetzt; bei 44 NH_3 auf 100 NaCl werden etwa 105 T. (statt 143.6) $NaHCO_3$ erhalten, bei noch mehr NH_3 steigt die Ausbeute, aber auch der Verlust an Ammoniak. HEEREN (*Mitteil. hannov. Gewerbever.* **1858**, 18; *C.-B.* **1858**, 197; *Techn. J. B.* **1858**, 97). — Falls auf 1 Mol. NH_3 nicht mehr als 1 Mol. NaCl vorhanden ist, enthält der durch CO_2 erzeugte Nd. auch NH_4HCO_3 um so mehr, je größer die Menge des NH_3 im Verhältnis zum NaCl genommen wurde; bei 3 Mol. NaCl auf 2 Mol. NH_3 ist er ammoniakfrei. K. LIST, nach HONIGMANN's Mitteilungen (*Z. Ver. deutscher Ingen.* **18**, 93 und 141). Vgl. auch GÜNSBERG (*Ber.* **7**, (1874) 647). Nach SCHREIB (*Chem. Ztg.* (1890) 490) benutzt man in der Praxis auf 100 kg Soda 200 bis 220 kg NaCl, während theoretisch nur 110 bis 115 kg erforderlich sind. Die Umsetzung in wssr. Lsg. zwischen NH_3 und NaCl gelingt niemals quantitativ, sie verläuft günstigsten Falles zu 4/5 und ist abhängig von der Konz. der Lsg. an NH_3 und CO_2, aber unabhängig vom Druck. DRESEL u. LENNHOF (*D. R.-P.* 80185) halten jedoch das Einleiten des CO_2 unter Druck bei 5 bis 8° in eine Lsg. von NaCl und Ammoniumkarbonat für besonders vorteilhaft. — Zur Durchführung des Verfahrens wird entweder festes Kochsalz in Ammoniak gelöst, oder eine Kochsalzlsg. mit NH_3 gesättigt und CO_2 eingeleitet; oder es wird zuerst Ammoniumkarbonat dargestellt und dies dann mit NaCl umgesetzt. — Von großer Wichtigkeit für die Rentabilität des Verfahrens ist die Verwertung der abfallenden NH_4Cl-Lauge. Aus dieser wird entweder das NH_3 wie erwähnt zurückgewonnen, sei es mit CaO, sei es mit MgO, worauf man aus dem erhaltenen $CaCl_2$ resp.

und Eisen verbundenen Natriums bereits als Na_2CO_3, der Rest als Na_2O in der Schmelze enthalten ist, und daß die Schmelze bei Anwendung von mehr Fe_2O_3 als diese Gleichung erfordert, metallisches Eisen oder Ferrooxyd beigemengt enthält. Wasser bildet aus der Schmelze eine schwarze Gallerte, welche mit mehr W. wegen Gehalt an Eisennatriumsulfid zu einer grünschwarzen Flüssigkeit gelöst wird; CO_2 macht die mit W. befeuchtete Schmelze rasch und stark aufschwellen, entwickelt H_2S und bewirkt, daß das FeS beim Auslaugen mit Wasser als dichter nicht emulsionsartiger Rückstand, jedoch noch natriumsulfidhaltig zurückbleibt. Bei Gegenwart von Sauerstoff enthält die Lauge auch $Na_2S_2O_3$, daher Luftzutritt zu vermeiden ist. Waldeck (*Dingl.* **192**, 417; *Techn. J. B.* **1869**, 179) fand die aus 105 T. Na_2SO_4, 40 Fe_2O_3 und 25 Kohle (also aus 6, 2 und 16 Mol.) im Gußeisentiegel dargestellte Schmelze kohlensäurefrei, der Eisengehalt hatte sich durch Aufnahme von Eisen aus dem Tiegel von 1 auf 5 vergrößert.

V. *Aus Natriumsulfat nach anderen Methoden.* (Vgl. auch S. 426.) — 1. Durch Umsetzung mit K_2CO_3-Lsg. werden K_2SO_4 und Soda erhalten. Hagen (1768). — 2. Durch Zers. mit $Ca(OH)_2$, Delius (1789), Achard, Scheele u. a., mit $Sr(OH)_2$, Ungerer (*Dingl.* 188, 144), mit $Ba(OH)_2$, H. Fuller, Samuel, mit $BaCO_3$, Kölreuter, C. Lennig, oder besser mit $BaH_2(CO_3)_2$ Wagner, Brunner. Die Zers. durch Kalk, welche unter gewöhnlichen Umständen unvollständig ist, Anthon, wird durch Kochen unter starkem Druck beschleunigt und vervollständigt. A. G. Hunter (*London Journ. of arts* 1866, 222; *Techn. J. B.* **1866**, 126), sie verläuft bei Gegenwart von $BaCO_3$ gleichfalls vollständiger. Fries (*Dingl.* **238**, 71). Ein Gemenge von Alkalisulfaten und gepulvertem Kalkstein zersetzt sich, wenn es unter Wasser mit CO_2 behandelt wird, in 5 Stunden zu Alkalikarbonat und Gips. Pongowski (*Ber.* **6**, 1140). — 3. In ähnlicher Weise wie NaCl (vgl. S. 435) wird auch Na_2SO_4 durch Glühen mit Thonerde im Wasserdampfe in Natriumaluminat verwandelt, Tilgman; leichter und gleichfalls unter Auftreten von SO_2 erfolgt die Zers. beim Zusammenschmelzen von Glaubersalz und Thonerde oder Kieselsäure und Kohle. Buchner. v. Bearer. Vogt u. Figge, (*D. R.-P.* 31675), rösten Glaubersalz mit Thon, Magnesia, Kalk oder Kieselsäure und behandeln die entstandene lockere M. mit CO, wodurch Sulfat zu Sulfid reduziert wird. Das gleichzeitig entstehende CO_2 wird zur Ueberführung von Sulfid in Karbonat benutzt. — 4. Natriumsulfat wird bei leichter Rotglut unterhalb des Schmp. von Na_2SO_4 und Na_2CO_3 mit einem Gemisch von CO_2 und CO behandelt, nach: $Na_2SO_4 + CO_2 + CO = Na_2CO_3 + SO_2 + CO_2$. Kayser. Young und William (*D. R.-P.* 36386). Smith u. Hart (*J. Soc. Chem. Ind.* 5, 643), konnten diese Reaktion nicht bestätigen. — 5. Die Lsg. von Glaubersalz wird mit $CaSO_3$ versetzt und SO_2 hineingeleitet. Die so entstehende Lsg. von $NaHSO_3$ wird mit Kalkmilch umgesetzt. Gutzkow (*Dingl.* **236**, 148). — 6. Man erhitzt gelöschten Kalk sowie Kresol oder Phenol mit Na_2SO_4, wobei sich $CaSO_4$ und Kresolnatrium bildet, welch letzteres in wßr. Lsg. mit CO_2 zerlegt wird. Staveley (*J. Soc. Chem. Ind.* 7, 807; *Engl. Pat.* 17657). Chem. Fabrik Grünau (*D. R.-P.* 48270). — 7. Man reduziert Na_2SO_4 in der Hitze zu Sulfid und verwandelt dieses durch CO_2 und Dampf in Karbonat. Davis (*Z. angew. Chem.* 1888, 615).

VI. *Aus Natriumsulfid.* — 1. Durch Zers. mit CO_2. Gren, Pelletan u. viele andere. S. unten. — 2. Durch Behandeln von Na_2S-Lsg. mit $Al(OH)_3$, wobei H_2S entweicht und durch CO_2 zersetzbares Natriumaluminat erhalten wird. Wagner. — 3. Durch Zers. der Lsg. des Natriumsulfids mit Cu_2O und Umwandlung des erzeugten NaOH in Na_2CO_3 durch Glühen mit Sägespänen. Prückner. Persoz. So nach R. Wagner (*Regesten der Sodafabrikation*, Leipzig 1866, woselbst auch die Literatur über diese Vorschläge zu finden ist, und *Techn. J. B.* 1863, 223). — Die Natriumsulfidlösung kann durch Umsetzung von BaS mit Na_2SO_4 gewonnen werden. Chemische Fabrik Buckau (*D. R.-P.* 57707). Brauchbare Alkalisulfidlaugen erhält man auch z. B. durch Einfließenlassen Na_2S-haltiger Schlacken in Wasser. Alkaline Reduction Syndicate (*D. R.-P.* 52536). —

VIIa. *Aus Kryolith.* — 1. Durch Glühen mit Kalk, wodurch der Kryolith nach der Gleichung: $Na_3AlFl_6 + 3CaO = Na_3AlO_3 + 3CaFl_2$ umgesetzt [illegible] Man vermischt 100 T. gepulverten Kryolith mit etwas mehr als [illegible] $CaCO_3$, erhitzt das Gemenge im Flammofen nicht bis zum Zusammen[illegible] trägt es noch heiß in Wasser ein und läßt in die gewonnene Auflösung [illegible] Natriumaluminat das beim Glühen des Kryolith-Kalkgemenges er[illegible]

5. Man glüht ein Gemenge von Na_2HPO_4 und NaCl unter Zutritt von Wasserdampf, wodurch HCl und Na_3PO_4 entstehen, löst in Wasser, leitet CO_2 ein und trennt das wiedererzeugte Na_2HPO_4 durch Auskristallisieren von der Soda. A. R. ARROTT (*Ber.* **7**, 658). — 6. Man glüht NaCl mit $Zn_2P_2O_7$ oder $Pb_2P_2O_7$, kondensiert das übergehende Metallchlorid, laugt den Rückstand mit W. aus, behandelt ihn mit CaO und setzt das erhaltene NaOH mit CO_2, das $Ca_3(PO_4)_2$ mit dem Metallchlorid um. MARGUERITTE (*Compt. rend.* **50**, 760; *J. prakt. Chem.* **51**, 124). — 7. Man behandelt ein rotglühendes Gemenge von Kochsalz und Cr_2O_3 mit Wasserdampf, wodurch HCl und Na_2CrO_4 entstehen. Durch Reduktion des Natriumchromats mit Kohle wird Na_2CO_3 erzeugt und das angewandte Cr_2O_3 regeneriert. C. KESSLER (*Bull. soc. chim.* [2] **8**, 299; *Techn. J. B.* **1867**, 185). — 8. Man bringt Kochsalz bei Weißglühhitze mit Wasserdampf und mit Al_2O_3 oder Kieselsäure zusammen, wodurch außer HCl Natriumaluminat oder Natriumsilikat gebildet werden. Diese werden durch CO_2 oder durch Aetzkalk zerlegt. TILGHMAN, GOSSAGE u. A. Vgl. LIEBER (*Dingl.* **231**, 519; GRÜNEBERG u. VORSTER (*Dingl.* **221**, 93; *C.-B.* (1883) 556; *The Kayser Patent-Compagny, D. R.-P.* 63223); LAKE (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 36); CLAUS (*D. R.-P.* 72642). — 9. Statt Thonerde läßt sich auch Bauxit verwenden; man behandelt die zu Ziegeln geformte Mischung bei 400 bis 500° mit einem Gemisch von SO_2, Luft und Wasserdampf; die entweichende HCl wird kondensiert, der Rückstand mit reduzierenden Gasen behandelt, und das entstehende Aluminat wie gewöhnlich behandelt. CLAUS (*Z. angew. Chem.* **1892**, 554). — 10. Ein Gemenge von Kochsalz mit einem Eisennatriumsulfid von der Zusammensetzung $Fe_4Na_2S_3$ wird in einem Ofen, dessen Sohle aus einer Schmelze von 1 Mol. Na_2S und 3 Mol. BaS hergestellt ist, auf Rotglut erhitzt; das hierbei durch die Einwirkung des Sauerstoffs und unter Abgabe von Chlor erhaltene, aus Na_2SO_4 und Fe_2O_3 bestehende Reaktionsprodukt wird mit Kohle gemischt und von neuem erhitzt. Hierbei entsteht ein Doppelsulfid $Fe_4Na_6S_3$, welche mit einem Strome von feuchtem CO_2 und genau der erforderlichen Menge Sauerstoff behandelt, Soda und das neben NaCl als Ausgangsmaterial benutzte Eisennatriumsulfid $Fe_4Na_2S_3$ ergibt: $Fe_4Na_6S_3 + 2CO_2 + O_2 = 2Na_2CO_3 + Fe_4Na_2S_3$. RAYNAUD (*D. R.-P.* 57330; *Ref. von Sachse, Ber.* **25c**, 91). — 11. Aus Kochsalz mit H_2SiFl_6 gefälltes Na_2SiFl_6 wird durch Kochen mit Kalkmilch, SPILSBURY u. MAUGHAM, in NaOH und $CaSiFl_6$ oder durch Kochen mit Kreide, KESSLER, in Soda übergeführt. — 12. Man behandelt Magnesiumoxalat mit NaCl und HCl, und zersetzt das ausfallende $NaHC_2O_4$ mit $MgCO_3$. BOHLIG (*Wagner's Jahresb.* **1877**, 291). — 13. Aus konz. Kochsalzlösung fällt überschüssige Oxalsäure Natriumoxalat, welches durch Kochen mit Aetzkalk, SAMUEL, oder mit Kreide und Aetzkalk, WAGNER, in NaOH übergeführt wird. — 14. Man behandelt in einem Generator das mit Brennstoffen gemischte Kochsalz derartig, daß es in der Reduktionszone von CO und CO_2 zersetzt wird nach: $2NaCl + CO_2 + 2CO = Na_2CO_3 + COCl_2 + C$, und laugt die Asche aus. HARDTMUTH u. BENZE (*D. R.-P.* 73935, 74937, 74976). — 15. Man erhitzt eine innige Mischung von Kochsalz, Kohle und H_2SO_4 in einem Ofen. Es entweichen HCl und SO_2, der Rückstand wird auf Soda verarbeitet. ROBINSON (*Dingl.* **260**, 234). — 16. Man gewinnt zunächst durch Erhitzen von HNO_3 mit Natriumchlorid und MnO_2 Chlor; die entstehenden Nitrate werden nach dem Eindampfen geglüht und die entweichenden Stickoxyde wieder in HNO_3 verwandelt. Der Glührückstand wird mit W. unter Durchblasen von Luft erhitzt, wobei NaOH in Lsg. geht, welches durch CO_2 in Karbonat verwandelt wird,

während die Manganoxyde von neuem in den Prozeß zurückgehen. Stevenson (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 139).

X. *Aus Natriumnitrat.* — 1. Natriumnitrat wird mit Kohlepulver stark zusammengepreßt und verbrannt. Aus der Asche wird Soda durch Kristallisation gewonnen. Das entweichende CO dient entweder zum Heizen oder wird zwecks Bikarbonatdarstellung zu CO_2 verbrannt. Brown (*Engl. Pat.* 11008 u. 11009 v. 6. Aug. 1884). — 2. Kohlenstoff und Wasserstoff wirken im Momente ihres Entstehens bei Rotglut derart auf $NaNO_3$ ein, daß Na_2CO_3, NH_3 und CO_2 gebildet werden; der nascierende Kohlenstoff und Wasserstoff wird durch Erhitzen irgend eines billigen Kohlenwasserstoffs auf 800 bis 900° dargestellt. Baudoin u. Delort (*D. R.-P.* 57254). — 3. Man erwärmt ein Gemisch von $NaNO_3$ und Aetzkalk bis fast zu der Temp., bei welcher Zersetzung eintritt und leitet überhitztes CO_2 und Wasserdampf hinzu; die entweichenden nitrosen Gase schlagen sich mit dem Wasserdampf zu HNO_3 nieder, während das gebildete Karbonat mit Wasser ausgelaugt wird. Vogt u. Wichmann (*D. R.-P.* 69059). — 4. Man stellt durch Glühen von $NaNO_3$ mit $CaCO_3$ ein mit W. auszulaugendes Gemisch von Na_2CO_3 und CaO dar; die entweichenden Salpetrigsäuredämpfe dienen, nachdem sie mittels Luft und W. in Salpetersäure verwandelt sind, zum Auflösen von Bleiglätte, also zur Darstellung von $Pb(NO_3)_2$. Durch Umsetzung desselben mit NaCl entsteht das wieder für den Anfang des Kreisprozesses notwendige $NaNO_3$, während das sich bildende $PbCl_2$ elektrolytisch wiederum in Chlor und Pb zerlegt wird, von denen das Letztere in Bleiglätte zu verwandeln ist. Lyte (*D. R.-P.* 61621). — Das $CaCO_3$ kann auch durch Fe_2O_3 ersetzt werden, wodurch dann allerdings nur NaOH erhalten wird. Lyte (*D. R.-P.* 64542). — 5. Bei der Darstellung von KNO_3 aus $NaNO_3$ und K_2CO_3 (vgl. S. 31) wird gleichzeitig Na_2CO_3 gewonnen; bei der Zers. von $NaNO_3$ durch Thonerde oder Kieselsäure behufs Darst. von HNO_3 (vgl. Bd. I, 1, HNO_3) erhält man Natriumaluminat oder Silikat, welche Verbindungen auf Soda oder NaOH verarbeitet werden können. —

XI. Der Natronfeldspat kann in gleicher Weise zur Darst. von Na_2CO_3, wie Kalifeldspat zur Darst. von K_2CO_3 dienen (S. 158).

XII. *Auf elektrolytischem Wege.* — 1. Man elektrolysiert eine Lsg. von NaCl und verwandelt das entstehende NaOH durch Einleiten von CO_2 in Bikarbonat, welches seinerseits wieder in Na_2CO_3 übergeführt wird. Marx (*D. R.-P.* 46318. 48757, 57670). Man kann sogar den Prozeß so führen, daß die Bildung von Bikarbonat vermieden wird und direkt kristallisierte Soda entsteht. Hempel (*Ber.* **22**, 2475). — Man elektrolysiert NaCl bei Gegenwart gelatinöser Thonerde oder $AlCl_3$, so daß sich an der Kathode Natriumaluminat bildet; dieses wird zum Schluß durch Einleiten von CO_2 zersetzt. Hermite u. Dubosc (*D. R.-P.* 66089). — 3. Man elektrolysiert NaCl derart, daß man in den Kathodenraum Fettsäuren bringt, mit denen verbunden das NaOH als Seife an die Oberfläche steigt; diese Seife wird alsdann durch CO_2 zerlegt. Parker u. Robinson (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 528). Vgl. auch *dieselben* (*Engl. Pat.* (1888) 14199; (1895) 4920); Parker (*Engl. Pat.* (1892) 23733); Kellner (*Engl. Pat.* (1891) 20713); Craney (*Engl. Pat.* (1894) 9979); Fitzgerald (*Engl. Pat.* (1892) 9799); Spilker u. Löwe (*D. R.-P.* 55172); Cross u. Bevan (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 963).

2. *Verunreinigungen der technischen Soda und Reinigung.* — Die nach einer dieser Methoden, insbesondere die nach Leblanc's Verfahren dargestellte Soda (ebenso das Aetznatron des Handels) enthält meist als Beimengungen Na_2SO_4 und NaCl. Auch folg. Verunreinigungen kann sie enthalten: $Na_2S_2O_3$, — $Na_4Fe(CN)_6$. — $CaCO_3$. Dasselbe löst sich durch Vermittlung des Na_2CO_3 in Wasser und bleibt auch nach öfterem Umkristallisieren beigemischt. Die Lsg. setzt bei 0° eine Verbindung von Na_2CO_3 mit $CaCO_3$ als weißes Kristallpulver ab, behält jedoch noch etwas Kalk gelöst. Bauer (*Pogg.* **24**, 367). — Auch $MgCO_3$ ist zuweilen in dieser Form vorhanden. Buchner (*Repert.* **57**, 373). — *Arsen*, aus dem Schwefelkies stammend, mit dessen Hilfe die H_2SO_4 und das Na_2SO_4 dargestellt wurden, die zur Soda-

bereitung dienten. Selbst käufl. *Natrium carbon. purum* enthielt Arsen, durch H_2S aus der mit HCl übersättigten Lösung bei 70° zu fällen. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* 6, 201; *J. B.* **1867**, 846). — *Natriumsilikat* und *Phosphat.* H. WURTZ (*Chem. Gaz.* **1852**, 205; *J. B.* **1852**, 358). — *Eisennatriumsulfid* (vgl. S. 429). — *Organisierte Fermente.* LE RICQUE DE MONCHY (*Compt. rend.* **66**, 363). — *Vanadin-* und *Fluorverbindungen.* RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1864**, 680); *J. B.* **1864**, 185). BAUMGARTEN (*Dissertat.* Göttingen **1865**). (Vgl. S. 414.) — $Al(OH)_3$, besonders wenn die Soda aus Kryolith erhalten wurde. — *Selen*, FRESENIUS. — *Ti,Mo,Ta,Ni,Co.* — Neuere Analysen technischer Soda: LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**, (1904) 404).

Ist Na_2CO_3 durch wiederholtes Umkristallisieren (wobei GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **55**, 221; *Ann.* **12**, 15) durch gestörte Kristallisation kleine Kristalle erzeugt) von diesen Beimengungen, namentlich von den Chloriden und Sulfaten befreit, so enthält es noch Eisen, zu dessen Entfernung man trocknet, in der Silberschale zur dunklen Rotglut erhitzt, den Rückstand mit einer zur Lösung nicht ganz genügenden Menge kalten Wassers übergießt, verdampft und glüht. Erst nach dreimaliger Wiederholung dieser Operationen färbt sich die Lsg. durch H_2S nicht mehr grün, doch enthält das Na_2CO_3 dann noch Spuren SiO_2. STAS. — Aus $NaHCO_3$ wird durch Auswaschen der fremden Salze und 2- bis 3-stündiges Erhitzen nicht bis zum Rotglühen fast reine Soda erhalten. Doch wird hierbei nur ein Teil der SiO_2 unlöslich, der Rest ist mit Ammoniumkarbonat wie beim K_2CO_3 (vgl. S. 155) zu entfernen. H. WURTZ. (Vgl. auch S. 442.)

3. *Eigenschaften des Natriumkarbonats.* I. *Wasserfreies Na_2CO_3.* — BERTHOLLET's *basisch kohlens. Natrium. Soda. Alkali minerale fixum.* — Das durch Erhitzen entwässerte Na_2CO_3 ist weiß, undurchsichtig, vom spez. Gew. 2.407 bei 20° FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, 559), 2.6459 KARSTEN, 2.509 FILHOL (*J. B.* **1847** u. **1848**, 41), bei 0° vom spez. Gew. 2.509, beim Schmelzpunkt 2.041 G. QUINCKE (*Pogg.* **138**, 141; *J. B.* **1869**, 35), bei 800 bis 1000°: 1.9445 — 0.0040 (t — 900) BRUNNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, 350). Es schmilzt in mäßiger Glühhitze leichter als K_2CO_3. JACQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 205). Schmp. 814° CARNELLEY; 810° LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 300). 849.2° V. MEYER, RIDDLE u. LAMB (*Ber.* **27**, 3140). 851° RAMSAY u. EUMORFOPOULOS (*Phil. Mag.* [5] **41**, 62). 852.0° HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **67**, 160); 861° MC. CRAE (*Wiedem. Ann.* **55**, 95); 853° HÜTTNER u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215). — Verliert beim Schmelzen, selbst im trockenen Kohlendioxydstrom erhitzt und darin erkaltend, etwas CO_2. JACQUELAIN. Der Gewichtsverlust beträgt im bedeckten Platintiegel bei Gelbglut 1.34 bis 1.38 %, bei Rotglut wird das CO_2 bis auf 0.54 % wieder aufgenommen. SCHEERER (*Ann.* **116**, 134; *J. B.* **1860**, 116). Der Verlust an CO_2 steigt beim Erhitzen mit dem Gebläse bis auf 1.75 %, nicht aber höher, falls sich das Na_2CO_3 in der kohlensäurereichen Zone der Verbrennungsgase befindet. Wird während des Erhitzens mit dem Gebläse in den Tiegel CO_2-freie Luft geleitet, so steigt der Verlust proportional der Zeit des Glühens und beträgt bei 4 g Na_2CO_3 im Mittel 1.5 mg in der Minute. MALLARD (*Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, 86). Nach KISSLING (*Z. angew. Chem.* **1889**, 332) verliert es bei 400° etwas CO_2, bei schwacher Rotglut sogar 1.75 % im CO_2-Strom, welche es beim Erkalten darin nicht vollständig wieder aufnimmt, HEFELMANN (*Z. angew. Chem.* **1889**, 374). Ueber Benutzung des chem. reinen Na_2CO_3 als Urtitersubstanz vgl. Werke über analytische Chemie, namentlich MEINECKE (*Analyt. Chem.* **1904**); LUNGE (*Chem. techn. Unters. Meth.*, Berlin **1899**, Bd. I. 82).

Verflüchtigt sich im heißesten Teil der Bunsenflamme 7.50, BUNSEN, 7.38, NORTHON u. ROTH (*J. Americ. Chem. Soc.* **19**, 155), mal so schnell als die gleiche Menge NaCl. Verändert sich bei Rotglut in einer Atmosphäre von CO_2 nicht, in einer solchen von N, mehr noch von H, findet Bildung von Oxyd und Hydroxyd statt. DITTMAR (*Trans. R. Soc. of Edinburgh* [2]

[illegible] Diffusion von [illegible]

[illegible] SCHÖNE. —

[illegible] von F[illegible] O_2 und [illegible]

[illegible] SCHAFFGOTSCH.

[illegible] O_2 aus. [illegible] genen grün- [illegible] FeS mit [illegible] welche aus [illegible] geschmolzene schwarz- [illegible] an der Luft [illegible] und Eisennatriumsulfid [illegible] J. B. 1866, 170. — Das Na_2CO_3 [illegible] weniger ätzend als K_2CO_3. — [illegible] (Americ. Chem. J. [illegible] (18[illegible]) [illegible] Z. anorg. Chem. 6, (1891) 255.

				DALTON.	KIRWAN.	J[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	59.6	59.86	60.78
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	40.[illegible]	40.05	[illegible]
[illegible]	[illegible]	100.00	100.00		[illegible]	[illegible]

[illegible] im Kohlendioxydstrom ge[illegible]

[illegible] Verbindungen mit Wasser. [illegible] Das [illegible]

[illegible] Chemie [illegible] H_2O und [illegible]

kristallisiert das Natriumkarbonat 1. je nach der Temp., bei welcher sie eingedampft wird; 2. je nachdem die kochend bereitete Lsg. bei freiem, bei gehindertem oder doch beschränktem Luftzutritt erkaltet, mit verschiedenem Wassergehalt. Das Heptahydrat, welches sich bei Luftabschluß bildet, wird in zwei Modifikationen von verschiedener Kristallform und Löslichkeit erhalten. Auch das Mono- und Dekahydrat zeigen eine eigentümliche Löslichkeit. — Die wss. Lsg. des Na_2CO_3 verliert beim Kochen CO_2, und zwar in Normallsg. beim Durchleiten eines Knallgasstromes in 11 Stunden 10 %, in 38 Stunden 16 %. KÜSTER u. GRÜTERS (*Ber.* **36**, (1903) 748). — Wird in Lsg. bei gewöhnlicher Temp. durch Schwefel langsam, beim Kochen rasch unter Entwicklung von CO_2 in Polysulfid und Thiosulfat verwandelt. Da die umgekehrte Reaktion rascher vor sich geht, so ist die Einwirkung im zugeschmolzenen Rohr nur sehr begrenzt. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 800). — Ueber die Einwirkung der wss. Lsg. des Na_2CO_3 auf andere Elemente und Verbindungen s. bei diesen. — Ammoniak fällt das Na_2CO_3 aus seiner wssr. Lsg. MARGUERITTE (*Compt. rend.* **43**, 50; *J. B.* **1856**, 113). —

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Natürlich als *Thermonatrit* (*Dana's Syst.* 6. Aufl. 300, 1050). Härte 1 bis 1.5; spez. Gew. 1.5 bis 1.6. — Fällt beim Einkochen der wssr. Lsg. nieder. (Vgl. jedoch β.) Kristallisiert aus der gesättigten wssr. Lsg. bei 25 bis 37° in vierseitigen Tafeln, HAIDINGER, bei 75 bis 85°, SCHINDLER, gegen 80°, MARIGNAC. Kristallisiert auch, wenn man das Dekahydrat einige Zeit im Kristallwasser geschmolzen erhält, HAIDINGER, (vgl. jedoch β) oder beim Verdunsten einer Lsg., die NaCl und K_2CO_3 enthält, in der Wärme. MARIGNAC. Einmal erhielt MARIGNAC dieses Salz aus einer Lsg. gleicher Moleküle Na_2CO_3 und K_2CO_3 im Vakuum. Werden die wasserreicheren Verbindungen bei 37.5° der Luft dargeboten, so hinterbleibt Na_2CO_3 mit 1 Mol. H_2O als verwitterte Masse. SCHINDLER. — Kristalle des rhombischen Systems, teils nach der Basis oder dem Makropinakoid tafelförmig, teils prismatisch durch Ausdehnung der Basis und des Brachypinakoides. ∞P, 0P, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, außerdem $2\breve{P}2$, $\bar{P}\infty$, $2P\bar{\infty}$ und $4P\breve{\infty}$. — $\infty\bar{P}\infty : P\bar{\infty}$ = *116°4; ∞P : ∞P = *79°10; $\infty\bar{P}\infty : 2\breve{P}2$ = 110°40'; ∞P∞ : ∞P = 140°25'. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **12**, 55; *J. B.* **1857**, 137). HAIDINGER (*Pogg.* **5**, 369). Das beim Einkochen der wssr. Lsg. niederfallende Salz bildet sehr harte, durchscheinende Krusten mit glänzenden Kristallflächen und ist möglichst frei von wasserreicheren Verbindungen, wenn man zu seiner Darstellung in folgender Weise verfährt: Man kocht die Lsg. von Na_2CO_3, bis eine genügende Menge Salz ausgeschieden ist, verkorkt den Kolben heiß und läßt erkalten. Wird die Mutterlauge jetzt abgegossen, so erhitzt sich das ausgeschiedene Salz an der Luft, indem es die anhängende Mutterlauge aufnimmt und sich in Dekahydrat verwandelt, wird trocken und enthält dann 16 bis 25 % Wasser. Wäscht man dagegen mit heißem A. durch Dekantieren aus, so gelingt es die Mutterlauge meist zu entfernen, so daß die Krusten sich an der Luft nur noch wenig erwärmen und 16 bis 17 % W. enthalten, von denen noch 2 bis 3 % neben $CaCl_2$ entweichen. LOEWEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 388). — Schmilzt nicht beim Erwärmen, verliert sein W. zwischen 87 und 100° (bis 73° MULDER) und zerfällt zu einem zarten Pulver. Nimmt an der Luft W. und CO_2 auf. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **33**, 14). Löst sich bei 104° weniger reichlich in W. als bei 38°, da sich beim Abkühlen im verschlossenen Gefäße ein Teil des bei Siedhitze abgesetzten Monohydrats wieder auflöst. Eine [illegible] enthält, falls sich nicht etwa Kristalle einer der folgenden [illegible]n gebildet haben, bei 15 bis 20° auf 100 T. Wasser 52.41 T. [illegible]WEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 327; *J. B.* **1855**, 336).

		HAIDINGER.	SCHINDLER.		MARIGNAC
		[illegible]Kristalle.	Kristalle.	Zerfallen.	Kristalle.
[illegible].1	[illegible]	[illegible]82.26	85.51	85.55	
[illegible]	[illegible]	[illegible]17.74	14.49	14.45	14 bis 18
[illegible]	[illegible]	[illegible].00	100.00	100.00	

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Scheidet sich beim Erhitzen der Schmelze des Salzes mit 10 H_2O aus. Haidinger nahm in ihm nur 1 Mol. H_2O an (vgl. Salz α). Bildet sich auch bei der Konzentration der Mutterlauge. Verliert an trockener Luft sehr leicht 1 Mol. H_2O. Thomsen (*Ber.* **11**, (1878) 2042). Vgl. auch δ).

γ) *Mit 2.5 Mol. H_2O.* — 1. Kristallisiert häufig aus ziemlich konzentrierten Lsgg. von Solvay-Soda zwischen 18 und 25°. — 2. Man läßt unterhalb 15° die gemischten Lösungen von im Kristallwasser geschmolzenen $Na_2HPO_4,12H_2O$ und Na_2CO_3 verdunsten. — Nadeln, 15 bis 20 mm lang, 1 bis 2.5 mm breit, meist zu strahlenförmigen Gruppen vereinigt; hart, glänzend, durchsichtig, verwittert nicht an der Luft. Verändert sich in der Mutterlauge zwischen 0 und 40° wenig. — Enthielt 29.8% H_2O. — Gerade Prismen mit rhombischer Basis, meist abgeplattet nach einer m-Fläche. a : b : c = 0.794 : 1.000 : 0.489. m : m = 108°6'; e' : e' = 132°34'; m : e' = 104°29'; Einige andere kleine Flächen sind unbestimmt. Morel (*Bull. soc. franç. Minér.* **12**, 546).

δ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Effloreszenzen, welche sich an trockenen Stellen der Flußbetten der Kordillerenflüsse bilden, sind wesentlich $Na_2CO_3,3H_2O$. Verliert beim Aufbewahren 1 Mol. Wasser. Schickendantz (*Ann.* **155**, 359).

ε) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Das Dekahydrat verwittert bei 12.5° an der Luft zu dieser Verbindung. Schindler. Schmilzt man das Dekahydrat und gießt die Flüssigkeit ab, so kristallisiert über 33° aus ihr dieses Salz. Berzelius. Vgl. α) und β). — Durchsichtige, schwach verwitterte, rhombische Oktaeder, zufällig in der Fabrik von Buxweiler erhalten, enthielten 53.25 Na_2CO_3, 46.75 H_2O (Rechn. 54.11; 45.89) und kristallisierten aus der Lsg. bei 30° unverändert. Persoz (*Pogg.* **32**, 303; *J. prakt. Chem.* **3**, 49). —

ζ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Kristallisiert nach Mitscherlich (*Pogg.* **8**, 441) aus der Lsg. von Na_2S an der Luft und auch häufig aus dem wässrigen Gemisch von K_2CO_3 und NaCl.

η) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Von Thomson (*Ann. Phil.* **26**, 443) beim Erkalten des bis zum Schmelzen erhitzten Salzes mit 10 Mol. H_2O oder aus einer in der Wärme gesättigten wssr. Lsg., von Rammelsberg (*Neueste Forschungen in der krist. Chem.* Leipzig 1857, 75) teils durch Schmelzen von ϑ) und langsames Abkühlen, teils zufällig aus Laugen von Natriumjodat, von Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 55; *J. B.* **1857**, 137) besonders schön aus Lösungen erhalten, die neben Na_2CO_3 auch $NaNO_3$ oder NaCl enthielten. In allen diesen Fällen scheint beschränkter Luftzutritt, welcher die Kristallisation des Salzes mit 10 Mol. H_2O hindert, wesentlich zu sein. Kristallisiert nach Loewel (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 353; *J. B.* **1851**, 331) in zwei verschiedenen Modifikationen.

αα) Man füllt einen Kolben zur Hälfte mit einer kochend gesättigten wssr. Lsg. von Na_2CO_3, läßt 15 bis 20 Minuten oder so lange kochen, bis sich eine nicht zu kleine Menge von Na_2CO_3, $1H_2O$ am Boden abgesetzt hat, verschließt den Kolben mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korks, durch den zwei nach unten gebogene offene Glasröhren geführt sind, setzt ihn einer Temp. von 10 bis 15° aus, bis sich Kristalle gebildet haben, überschichtet die Lsg. mit vorher auf 45° erwärmtem A. von 0.835 spez. Gew. und füllt die Flasche völlig damit an. Die nach vier- bis fünftägigem Stehen bei 16 bis 22° gebildeten Kristalle von αα) werden, bevor die Mutterlauge völlig verschwunden ist, dadurch isoliert, daß man das Glas auf die Seite legt, dadurch die Kristalle mit A. in Berührung bringt und das Flüssige abgießt. Häufig setzen sich auf den Kristallen von αα) solche von ββ) ab, alsdann werden erstere trübe und zeigen die Löslichkeit von ββ); auch geht zuweilen alles zu Dekahydrat. — Klare durchsichtige Rhomboeder, welche außerhalb der Mutterlauge an der Luft rasch milchweiß werden, sich erwärmen und durch Kristallisation der eingeschlossenen Mutterlauge zu Dekahydrat

erhärten. In diesem Zustande enthalten sie 57.7 bis 59% W.; hat man gewaschen und rasch abgepreßt, so enthalten sie 56 bis 57%; die mit Hilfe von A. dargestellten durchsichtigen Kristalle enthalten 55.17 bis 55.25% Wasser. (Rechn. für $Na_2CO_3,7H_2O = 54.32$). — Hat sich aus Sodalösungen nur dieses Salz αα) abgesetzt, so enthalten die Mutterlaugen auf 100 T. W. bei

	0	10	15	20°	
	31.93	37.85	41.55	45.79	T. Na_2CO_3,
entsprechend					
	112.94	150.77	179.90	222.20	T. $Na_2CO_3,7H_2O$
oder	188.37	286.13	381.29	556.71	T. $Na_2CO_3,10H_2O$.

Aber nur in einzelnen Fällen, falls sich das anfangs vorhandene Monohydrat durch wiederholten Temperaturwechsel wieder gelöst hat, gelingt es, das Salz αα) bei 0° einige Zeit unter der Mutterlauge unverändert zu bewahren; in der Regel wird es bei 4 bis 6° undurchsichtig und bedeckt sich mit ββ), oder die Mutterlauge gesteht zu Dekahydrat. Auch wenn man die Flaschen, in denen es sich bei etwas niedrigerer Temp. bildete, auf 10, 15 oder 20° erwärmt, trübt sich die Flüssigkeit häufig durch Abscheidung eines der beiden anderen Salze. Bei seiner Kristallisation wird keine bemerkbare Menge Wärme frei, Loewel.

ββ) Salz von Thomsen, Rammelsberg u. Marignac. S. S. 440. — Kristallisiert aus der heiß gesättigten wssr. Lsg. von Na_2CO_3 beim Abkühlen in verkorkten Flaschen auf dem Salze αα) zwischen 0 und 23°, besonders bei 0 bis 10°, häufig auch aus Lsgg. von 4 bis 5 T. des Dekahydrates in 1 T. Wasser, wenn dieselben nach dem Abkühlen auf 35° in eine Schale ausgegossen werden und unter einer Glocke auf 16 bis 24° erkalten. Aus diesen Lsgg. wird es auch zuweilen an freier Luft bei 25° erhalten. Auch kann man das Dekahydrat bei 40 bis 41° in einer verschlossenen Flasche schmelzen und abkühlen. Hat sich hierbei das Monohydrat abgesetzt, so kristallisiert aus der über diesem Salze erkaltenden Lsg. Salz ββ), falls die Temp. zwischen 0 und 10° liegt. — Zur Darstellung erhitzt man 40 T. des Dekahydrats mit 8 bis 10 T. Wasser in einem Kolben bis zum Kochen, und bis sich alles gelöst, aber noch kein Monohydrat ausgeschieden hat, schließt in gleicher Weise wie bei Darst. von αα) mit einem doppelt durchbohrten Kork, überschichtet wie dort mit erwärmtem A. und läßt verschlossen bis zur völligen Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten stehen. In der Regel erfolgt von der Berührungsgrenze ausgehend Bildung von schönen rectangulären Tafeln, welche man nach dem Verschwinden der Salzlauge noch 6 bis 8 Tage unter dem A. stehen läßt. Loewel. — Nach Rammelsberg (*Neueste Forschungen* 75) und Marignac (*Ann. Min.* [5] **12**, 55) gewöhnlich rechtwinklige vierseitige Tafeln des rhombischen Systems, gebildet durch vorherrschend entwickelte $\infty\breve{P}\infty$, die an den Seiten viele Modifikationen zeigen. Außer den in Figur 33 auftretenden Flächen: $a = \infty\bar{P}\infty$, $b = \infty\breve{P}\infty$, $o = P$, $n = 2\breve{P}2$, $q = 2\breve{P}\infty$, $p = \infty P\breve{2}$, $s = \infty P^3/_2$ sind noch beobachtet $m = {}^2/_3\bar{P}{}^2/_3$, $k = 3\breve{P}3$, $l = 2P$, $t = \infty\breve{P}2$. — $s:b = {}^*138°24'$ und $q:q$ oben $^*108°26'$; daraus berechnet $n:b = 123°1'$; $o:a = 114°18'$; $o:b = 108°0'$; $o:n = 164°59'$ $q:b = 125°47'$ $p:a = 159°25'$. — Nach Loewel dünne Blätter, Tafeln oder mehr oder weniger platte Säulen, welche, wenn man sie aus der Mutterlauge nimmt, mit etwas kaltem W. abspült und zwischen Papier legt, trübe und bis zum nächsten Tage außen und innen trocken werden, indem die anhängende Mutterlauge als Dekahydrat kristallisiert.

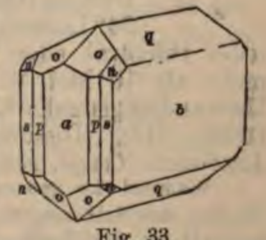


Fig. 33.

In diesem Zustande enthalten die Kristalle 57 bis 58.5% Wasser. Die mit A. dargestellten Kristalle bleiben länger durchsichtig, Loewel, auch Marignac's Kristalle aus $NaNO_3$ oder $NaCl$ halten sich länger durchsichtig und glänzend.

— Spez. Gew. 1.51. Schmilzt in der Hitze unvollständiger als ϑ). THOMSEN. Verwittert an trockener Luft und hinterläßt bei 30° oder über konz. H_2SO_4 Salz mit 1 Mol. H_2O. Hat sich aus Sodalösungen nur dieses Salz ββ) abgesetzt, so enthalten die Mutterlaugen auf 100 T. Wasser bei

	0	10	15	20	25	30°	
	20.39	26.33	29.58	33.53	38.07	43.45	Na_2CO_3,
entsprechend	58.93	83.94	100.00	122.25	152.36	196.93	$Na_2CO_3,7H_2O$,
oder	84.28	128.57	160.51	210.58	290.91	447.93	$Na_2CO_3,10H_2O$.

Beim Kristallisieren dieses Salzes aus einer 20.5° warmen Lsg. steigt die Temp. auf 22.5° und bleibt hier einige Zeit konstant. LOEWEL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 353; *J. B.* 1851, 333).

			THOMSON.	LOEWEL.	RAMMELSBERG.
Na_2O	62.1	26.75	25.80	Durchsicht. Krist.	
CO_2	44	18.96	17.16		
$7H_2O$	126	54.29	56.92	54.77—55.47	54
$Na_2CO_3,7H_2O$	232.1	100.00	99.88		

8 Mol. H_2O, welche früher (vgl. V. Aufl. d. Handbuches) angenommen wurden, würden 57.58% H_2O erfordern.

ϑ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Die gewöhnliche Verbindung, wie sie an freier Luft beim Abkühlen der minder konz. Lsg. anschießt. Wird fabrikmäßig durch Auslaugen der Rohsoda, Konzentrieren der Lauge auf 32° B. und Hinstellen der völlig geklärten Lauge erhalten. Sollen die Kristalle weiter gereinigt werden, so löst man sie nach dem Abtropfen der Mutterlauge in kochendem W., versetzt die Lsg. mit $^1/_{1000}$ $Ca(OH)_2$, welches sich als $CaCO_3$ leicht absetzt und dabei die Flüssigkeit vollkommen klärt und läßt wieder kristallisieren, was man nötigenfalls so oft wiederholt, bis die Kristalle sich frei von NaCl und Na_2SO_4 zeigen. Vgl. S. 436. — Wasserhelle durchsichtige Kristalle des monoklinen Systems. Fig 34. Säulen ∞P (M) mit 79°45′ (vorn) und 100°19′ (seitlich), die stumpfe Kante meist abgestumpft durch ∞P∞ (l), so daß der Habitus der Kristalle tafelartig wird. Seltener findet sich eine Abstufung der scharfen Kante h = ∞P∞. Die Kristalle zeigen in der Endigung eine hintere Hemipyramide o = P, deren Kante durch e = P∞ hinweg genommen wird. o : o = 76°28′, h : e = 121°8′. Die Halbierungslinie des spitzen Winkels der optischen Achsen von 69 bis 70° steht normal zu l und die Ebene der optischen Achsen macht mit einer normalen auf h′ = 48°52′. *Dispersion croisée* nur schwach angedeutet. Spaltbar nach h und unvollkommen nach e. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, 336; *J. B.* **1854**, 156). — *Rammelsberg's Neueste Forsch.* 75; *J. B.* 1857, 136). Aeltere Messungen von BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 287), HAIDINGER (*Pogg.* 5, 369). — Spez. Gew. 1.423 HAIDINGER, 1.4402 bei 16° STOLBA, 1.454 JOULE u. PLAYFAIR, 1.456 bei 19° FAVRE u. VALSON, 1.463 BUIGNET, 1.475 SCHIFF. Ausdehnungskoeffizient 0.0000787. DEWAR (*Chem. N.* 85, (1902) 289). Spez. Gew. bei —188° 1.4926; Ausdehnungskoeffizient zwischen —188 und +17° 0.0001563. DEWAR (*Chem. N.* 91, (1905) 216). Schmilzt bei 32.5° MULDER, 34° LOEWEL, 34.5° DEBRAY, unter Ausscheidung von Monohydrat (oder Dihydrat oder Trihydrat? vgl. diese) zu einer Flüssigkeit, welche mehr als 10 Mol. W. enthält und bei 33.5° wieder gesteht. SCHINDLER. Umwandlungspunkt 35.2°. RICHARDS u. CHURCHILL (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899), 313). Dissoziationstension des Kristallwassers 24.2 mm bei 20°. LESCOEUR (*Compt. rend.* **103**, 1260).

M h M l o e o

Fig. 34.

Während der ganzen Dauer des Schmelzens bleibt die Tension des Wasserdampfes, welchen das Salz ausgibt, unverändert. DEBRAY (*Compt. rend.* **66**, 194). Verwittert schnell an der Luft. So in Luft von 14.4°, deren Taupunkt bei 8.9° liegt, nicht mehr in Luft von 6 bis 12°, deren Taupunkt 2.8° bis 3.9° unter ihrer Temp. liegt. Bei diesem Feuchtigkeitsgehalte zieht wasserfreies Na_2CO_3 in 6 Wochen, und wenn man es von Zeit zu Zeit pulvert, nahezu 10 Mol. H_2O an. H. WATSON (*Phil. Mag. J.* **12**, 130). Erfolgt das Verwittern bei 12.5°, so entsteht Pentahydrat, bei 38° (31° MULDER) ent-

steht Monohydrat. SCHINDLER. Im Vakuum über konz. H_2SO_4, v. BLÜCHER, oder über CaO und $CaCl_2$, MULDER, gehen **9** Mol. W. fort. — Beim Kristallisieren des Salzes mit 10 Mol. H_2O aus seiner Lsg. wird viel Wärme frei, so daß die Anfangstemperatur von 30° lange konstant bleibt. LOEWEL.

			BERGMAN.	KLAPROTH.	BERTHOLLET.	V. ROSE.
Na_2O	62.1	21.71	20	22	20.25	24
CO_2	44	15.37	16	16	12.15	15
$10H_2O$	180	62.92	64	62	68.60	61
$Na_2CO_3,10H_2O$	286.1	100.00	100	100	100.00	100

ι) *Mit 15 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus einer gesättigten Lsg. bei —20°. Verwandelt sich im Vakuum in Dekahydrat, dann ohne Zweifel weiter in Monohydrat. JACQUELAIN.

			JACQUELAIN.
Na_2CO_3	106.1	28.21	
$15H_2O$	270	71.79	71.89
$Na_2CO_3,15H_2O$	376.1	100.00	

III. *Wässrige Lösung.* — Das wasserfreie Na_2CO_3 löst sich unter Freiwerden von Wärme, das Dekahydrat unter Wärmeabsorption in Wasser. Vgl. S. 446. — 100 T. W. mit dem Dekahydrat gesättigt, lösen bei

0	10	15	20	25	30	38	104°	
6.97	12.06	16.20	21.71	28.50	37.24	51.67	45.47	Na_2CO_3,

entsprechend

0	10	15	20	25	30	38	104°	
21.33	40.94	63.20	92.82	149.13	273.64	1142.17	539.63	$Na_2CO_3,10H_2O$,

das Maximum der Löslichkeit scheint für Lösungen, welche Dekahydrat auszuscheiden vermögen (nicht für Na_2CO_3 überhaupt, vgl. S. 439, 441 u. 442) beim Schmp. dieses Salzes (34° LOEWEL) zu liegen. LOEWEL. S. auch PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, 233 u. 488). 100 T. W. lösen bei

0	5	10	15	20	25	30	32	32°5
7.1	9.5	12.6	16.5	21.4	28.0	38.1	46.6	59

T. wasserfreies Na_2CO_3. Ueber 32.5°, dem Schmp. des Dekahydrates, sinkt die Löslichkeit, so daß 100 T. W. zwischen 34 und 79° stets 46,2 T. lösen, sie lösen bei

80	85	90	95	100	105°
46.1	45.9	45.7	45.6	45.4	45.1

T. wasserfreies Salz. MULDER (*Scheikund. Verhandel.* **1864**, 129). Siehe auch POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 468).

Die gesättigte Lsg. siedet bei 104.5° GRIFFITH, 105° MULDER, 106° KREMERS. Sie enthält auf 100 T. W. 48.5 T. Na_2CO_3 und siedet bei 104.6°. LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* **53**, 423; *Pogg.* **37**, 379). Sie verliert beim Kochen CO_2. ROSE (*Pogg.* **86**, 99), vgl. S. 437.

Siedepunkt (s) der wäßrigen Lösung (a = g.Na_2CO_3 in 100 g Wasser):

s:	100	100.5	101	101.5	102	102.5	103	103.5	104	104.5	105
a:	0	5.2	10.4	15.6	20.8	26	31.1	36.2	41.2	46.2	51.2

GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 458).

Spez. Gew. der Lsg. von Na_2CO_3 bei 15° vgl. die Tabelle auf nächster Seite oben.

Spez. Gew. der Lsg. bei 60°/4° nach WEGSCHEIDER u. WALTER (*Monatsh.* **26**, (1905) 685).

Proz. Na_2CO_3:	14.06	18.23	22.25	25.20	28.74
Spez. Gew.:	1.1277	1.1746	1.2191	1.2546	1.2971

Desgl. bei 80°/4_0:

Proz. Na_2CO_3:	18.26	28.59
Spez. Gew.:	1.1607	1.2807

Andere Tabellen von TÜNNERMANN (*N. Tr.* **18**, 2, 23; *dies. Handb.* 5. Aufl. **2**, 76); H. SCHIFF (*Ann.* **108**, 326; *J. B.* **1858**, 37); BERMER (*Rec. trav. Pays-Bas* **7**, (1888) 268; LUNGE (*Chem. Ind.* **1892**, 320).

Das Volumen der wäßrigen Lösung beträgt bis 150°, wenn m die Anzahl von Grammen Na_2CO_3 in 100 ccm Wasser bedeutet:

m
2.63 v = 1.0532 + 0.000773 (t—110) + 0.0000036 (t—110)².
5.30 v = 1.0546 + 0.000797 (t—110) + 0.0000022

ZEPERNICK u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895)

Spez. Gew. der Lösung von Na_2CO_3 bei 15°.
Nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 8, 279).

Prozentgehalt der Lösung.	An Natriumkarbonat Na_2CO_3	An kristallisiertem Natriumkarbonat $Na_2CO_3,10H_2O$	Prozentgehalt der Lösung	An kristallisiertem Natriumkarbonat $Na_2CO_3,10H_2O$	Prozentgehalt der Lösung	An kristallisiertem Natriumkarbonat $Na_2CO_3,10H_2O$
1	1.0105	1.004	15	1.058	29	1.114
2	1.0210	1.008	16	1.062	30	1.119
3	1.0315	1.012	17	1.066	31	1.123
4	1.0420	1.016	18	1.070	32	1.126
5	1.0525	1.020	19	1.074	33	1.130
6	1.0631	1.023	20	1.078	34	1.135
7	1.0737	1.027	21	1.082	35	1.139
8	1.0843	1.031	22	1.086	36	1.143
9	1.0950	1.035	23	1.090	37	1.147
10	1.1057	1.039	24	1.094	38	1.150
11	1.1165	1.043	25	1.099		
12	1.1274	1.047	26	1.103		
13	1.1384	1.050	27	1.106		
14	1.1495	1.054	28	1.110		

Ueber die Dichtigkeit in sehr verd. wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH u. HALLWACHS (*Nachr. Akad. Wiss. Göttingen* 1893, 350). — Ausdehnung der Lösungen: GERLACH (*J. B.* 1859, 48). — Ueber Viskosität der Lsg.: NICOL (*J. Chem. Soc.* 51, (1889) 389). — Lichtbrechung verdünnter Lösungen: HALLWACHS (*Wiedem. Ann.* [2] 53, 1). Ueber Molekularrotation: GLADSTONE u. HIBBERT (*J. Chem. Soc.* 67, (1895) 831). — Optische Refraktion der verd. Lsg. $\mu = 0.377$. Molekularrefraktion $\mu \cdot M = 40.0$; DOUMER (*Compt. rend.* 110, (1890) 41). — Spezif. Wärme der Lsg. von 2 Aeq. Na_2CO_3 in

	50	100	200 Aeq. H_2O.	
Spez. Wärme	0.9037	0.9406	0.9675	zwischen 21 und 26°
Mol. Wärme	909	1793	3585	
Spez. Wärme	0.9072	0.9435	0.9695	zwischen 21 und 52°
Mol. Wärme	913	1798	3593	

MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [N. P.] 55, (1876) 113). Vgl. auch THOMSEN (*Pogg.* 142, (1871) 337). — Ueber Diffusionsgeschwindigkeit: GRAHAM (*Z. physik. Chem.* 50, (1904) 257). — Diffusionskonstante in verdünnter Lsg. bei niederer Temp. 0.43 bis 0.46. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* 2, 390). — Molekul. Leitf. $^1/_2Na_2CO_3$, $\lambda 10^7$, beob. 55, ber. 60. Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* 34, (1905) 357). Ueberführungszahl des Anions n : ber. 0.48, beob. 0.50. KUSCHEL (*Wiedem. Ann.* [2] 13, 289). Ueber Leitfähigkeit auch KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* 27, (1886) 643); ältere Angaben: LENZ (*Mém. Acad. St. Petersburg* [5] 26, Nr. 3). Ueber Dissoziation in Lsg.: SHIELDS (*Z. physik. Chem.* 11, (1893) 176); GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 138); FAVRE u. ROCHE (elektrolyt. Dissoziation) (*Compt. rend.* 78, (1874) 1678). —

Die kochend gesättigte wssr. Lsg., welche von überschüssigem ungelöstem Salz frei ist, bedeckt sich beim Erkalten in einer Schale mit einer dünnen undurchsichtigen Salzkruste. Läßt man im Kolben auf 55 bis 50° erkalten und gießt jetzt in eine Schale aus, so erscheint keine Salzhaut, erst bei 32.5° beginnt die Kristallisation des Salzes mit 10 Mol. H_2O. Läßt man bei beschränktem Luftzutritt z. B. in einem mit einer Glasglocke bedeckten Kolben erkalten, so erfolgt die Kristallisation in der Regel nicht sogleich, zuweilen gesteht die Lsg. erst nach Wochen plötzlich zu $Na_2CO_3,10H_2O$; in anderen Fällen kristallisieren die Salze mit 7 Mol. Wasser. S. diese. Der galvanische Strom bewirkt die Kristallisation nicht, wohl aber Oeffnen der Flaschen, Einwerfen eines Kristalls oder Abkühlen auf —10°, in all

diesen Fällen ist das sich abscheidende Salz Dekahydrat. LOEWEL. S. auch TOMLINSON (*Chem. N.* **18**, 2; *J. B.* **1868**, 43). — Bei gew. Temp. lösen sich in Glycol 3.28 bis 3.40 %. OECHSNER DE KONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 359).

Beim Vermischen von 40 T. Sodakristallen mit 100 T. W. von 10.7° sinkt die Temp. auf 1.6°, also um 9.1°; auch wenn die Anfangstemp. 0° war, sinkt sie nicht unter —2°, weil hier der Gefrierpunkt der gesättigten Lsg. erreicht ist. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 55). Dieselbe Temp. von —2° zeigt ein Gemisch von 20 T. Sodakristallen mit 100 T. Schnee. RÜDORFF (*Pogg.* **122**, 337; *J. B.* **1864**, 94). — Der Gefrierpunkt der wssr. Lösungen von Na_2CO_3 sinkt bei verschiedener Konzentration nicht proportional der gelösten Menge Salz. Bezeichnet man mit C die Temp. unter 0°, mit M die Anzahl von Grammen Salz, hier Na_2CO_3, die in 100 g W. gelöst ist, so beträgt C/M 0.400°, falls M = 1 bis 3, aber 0.350°, falls M = 8, also wird C/M mit zunehmender Konzentration der Lsg. kleiner. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **23**, 366; **24**, 545). S. auch DESPRETZ (*Pogg.* **41**, 492; *Berzel. J. B.* **18**, 43), RÜDORFF (*Pogg.* **122**, 342; **145**, 601). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2CO_3 in 100 g W. 0.38; molekulare 40.3. RAOULT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 510). Vgl. auch JONES (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 623).

Verhalten der Lösung von Na_2CO_3 gegen Lösungen anderer Salze:

Kohlensaures Natrium mit Natriumhydroxyd. — Wird eine Lsg., welche auf 67.4 T. Na_2CO_3 32.3 T. NaOH enthält, eingekocht, so enthält das ausfallende Salz lange nur einige Proz. NaOH, erst gegen Ende wächst die Menge desselben sehr rasch. J. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 120). — Formeln für das spez. Gew. gemischter Lsgg. von NaOH mit Na_2CO_3 bei verschiedenen Tempp.: WEGSCHEIDER u. WALTER (*Monatsh.* **26**, (1905) 685). WEGSCHEIDER (*Monatsh.* **27**, (1906) 13).

Kohlensaures mit schwefelsaurem Natrium. — Lösungen, die auf 3 T. Na_2CO_3 1 T. Na_2SO_4 enthalten, setzen beim Eindampfen Gemenge beider Salze ab, welche zu Anfang reicher, später ärmer an Na_2SO_4 sind und deren Gehalt an Na_2CO_3 von 54 bis zu 86 % bei zunehmender Konz. steigt; doch wird, (wie die gegen die Horizontale verlaufende Richtung der Kurve, durch welche diese Verhältnisse graphisch dargestellt werden, zeigt) auch als letztes Salz ein schwefelsäurefreies Na_2CO_3 nicht erhalten. J. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 121).

Kohlensaures Natrium mit Chlorammonium und Chlornatrium mit kohlensaurem Ammonium. — a) Löst man $NaHCO_3$ in einer Lsg. von NH_4Cl, leitet CO_2 ein und läßt freiwillig oder im Kohlendioxydstrom verdunsten, so kristallisiert alles Natrium als NaCl. Erhitzt man die Lsg., so sublimiert NH_4HCO_3, kühlt man die nicht völlig konz. Lsg. auf —15° ab, so kristallisiert ebenfalls dieses Ammoniumsalz. A. BAUER (*Ber.* **7**, 272). — 100 T. einer bei 17° gesättigten Lsg. von NH_4Cl, im verschlossenen Gefäße mit $NaHCO_3$ gesättigt, enthalten 5.742 T. $NaHCO_3$. GÜNSBERG (*Ber.* **7**, 644). — b) Die konz. Lsg. von (käuflichem) Ammoniumkarbonat fällt aus gesättigter NaCl-Lsg. $NaHCO_3$, nicht aus verdünnter. KARSTEN (*Philos. der Chem.* Berlin **1843**, 190). A. VOGEL (*N. Repert.* **23**, 3; *C.-B.* **1874**, 98). Festes NH_4HCO_3 löst sich in kalt gesättigtem NaCl unter Ausscheidung eines weißen, in der Wärme und beim Verdünnen verschwindenden Pulvers. VOGEL. S. auch S. 433.

Kohlensaures Natrium mit Chlornatrium. — Beide Salze schmelzen in der Hitze zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem emailartigen Glase gesteht. KARSTEN. — Aus Laugen, welche auf 73.6 T. Na_2CO_3 26.1 NaCl enthalten, fällt beim Eindampfen Na_2CO_3 nieder, welches zu Anfang 2.5 %, später bis zu 66 % steigende Mengen NaCl enthält. Enthalten die Laugen außerdem noch NaOH, so zeigen die beim Eindampfen gewonnenen Produkte einen anfangs steigenden, dann rasch sinkenden und endlich verschwindenden Gehalt an NaCl. J. KOLB (*Ann. Chim. Phys.* [4] **10**, 123).

In Lsg. von NaCl nimmt die Löslichkeit der kristallisierten Soda bei 15° mit wachsender Konzentration der letzteren zuerst ab, dann wieder zu. Dieselbe beträgt, wenn x den Gehalt von NaCl in 100 T. W. bedeutet:

$$61.406 - 2.091077x + 0.055493x^2 - 0.000297357x^3.$$

Das Minimum liegt demnach bei x = 23,15. REICH, (*Monatsh.* **12**, 464).

IV. *Thermochemisches.* — Bildungswärme Na_2, C, O_3: 272.64 Kal.; Na_2, O_2, CO: 243.64 Kal.; Na_2O, CO_2: 75.92 Kal. THOMSEN (*Thermochem. Unters. III*, 223); 75.48 Kal. BEKETOFF (*Ber.* **13**, 2391). Na_2, O_2, CO, $10H_2O$: 26[illegible] $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3,H_2O + 43.69$ Kal. THOMSEN. — Neu[illegible] wärme $2Na_2O$aq. mit CO_2 in Lös.; 20.18 Kal. THOMSEN (*J.* [illegible] [2] **21**, 38); *desgl.* $2Na_2O + 2CO_2 = 22.03$ Kal.; $2Na_2O + 0.5CO_2$ [illegible]

THOMSEN. — Das wasserfreie Salz entwickelt bei Aufnahme des ersten Mol. H_2O 3.382, bei Aufnahme des zweiten, 2.234, bei Aufnahme des dritten und vierten Mol. je 2.109 Kal. THOMSEN (*Ber.* **11**, (1878) 2042). — Lösungswärme von Na_2CO_3 = 5.64 Kal.; von Na_2CO_3,H_2O = 2.25 Kal.; von $Na_2CO_3,2H_2O$ = 0.02 Kal.; von $Na_2CO_3,10H_2O$ = —16.16 Kal. BERTHELOT u. ILOSVAY (*Ann. Chim. Phys.* [5] **29**, 306) fanden für die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temp. die Gleichung: $S = 2.810 + 0.022\ (t-0.015)$ Kal. — Die (negative) Verdünnungswärme kann bis —1.60 Kal. betragen. THOMSEN.—

b)[1]) Na_2CO_3 mit $NaHCO_3$. α) $Na_2CO_3,NaHCO_3,2H_2O$. Sog. $^4/_3$ kohlensaures Natrium ($3Na_2O,4CO_2,5H_2O$). — Diese Zusammensetzung kommt nach CHATARD (vgl. unten) den als Trona und Urao bezeichneten Körpern, welche früher für $Na_2CO_3,2NaHCO_3$ (S. β) gehalten wurden, zu. — 1. Man trägt in eine fast siedende Lsg. von 100 T. W., 28 T. NaCl und 28 T. Sodakristallen noch 8 T. $NaHCO_3$ ein, läßt, wenn alles gelöst ist, recht langsam erkalten, dekantiert und saugt die Kristalle ab. MONDÉSIR (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1505). — 2. Man entzieht $NaHCO_3$ durch Erwärmen oder durch Zusatz von NaOH, Na_2CO_3 oder Erdalkalihydroxyd die entsprechende Menge CO_2 und überläßt die Lsg. bei etwa 35° der Kristallisation. WATTS u. RICHARDS (*D. R.-P.* 43583). — 3. Entsteht bei der Verarbeitung der nicht vollständig kalzinierten Ammoniaksoda auf Kristallsoda. WINKLER (*Z. angew. Chem.* **1893**, 445, 599). REINITZER (*ibid.* 573). — 4. Von CHATARD (s. u.) durch freiwillige Verdunstung von Lösungen erhalten, die am besten 10.5 g $NaHCO_3$, 53 g Na_2CO_3 und 58.5 g NaCl enthalten. — 5. Entsteht auch aus Lösungen von reinem Na_2CO_3, welche längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen sind und dabei CO_2 aufgenommen haben, CHATARD.—Prachtvolle, wasserklare Kristalle. WINKLER. Glasglänzende durchscheinende Säulen, VON ZEPHAROWICH (*Z. Kristallogr.* **13**, (1888) 135). Glänzend und durchsichtig, an der Luft verwitternd, AYRES (*Americ. J. Sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 65). Kristallmessungen s. u. — REINITZER fand in dem nach 3. erhaltenen Prod. 40.77% Na_2O, 38.93% CO_2, 19.96% H_2O, 0.20% Na_2SO_4 (Ber. für $Na_2CO_3,NaHCO_3,2H_2O$: 41.15% Na_2O, 38.94% CO_2, 19.91% H_2O). —

β) *$Na_2CO_3,2NaHCO_3$ mit wechselndem Wassergehalt.* *Sog. $1^1/_2$fach kohlensaures Natrium* ($2Na_2O,3CO_2,H_2O$). — Diese Zusammensetzung wurde früher der Trona und dem Urao gegeben (vgl. α) und unten). — Kristallisiert nach PHILLIPS u. H. ROSE, wenn man die wssr. Lsg. von $NaHCO_3$ einkocht und abkühlt, nach DÖBEREINER (*Gilb.* **72**, 215), wenn man sie im Vakuum über konz. H_2SO_4 verdunstet. — Aus einer heißen Lsg. von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ kristallisieren beim Erkalten beide Salze für sich, kocht man aber eine Lsg. von $NaHCO_3$ rasch ein, so daß es nur einen Teil des Kohlendioxyds verliert, oder erhitzt das kristallisierte Salz nicht über 200°, oder schmilzt kristallisiertes Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ im Verhältnis von 1 zu 2 Mol. zusammen und trocknet ein, so erhält man eine M., welche, in einem kühlen Raum einige Wochen der Luft dargeboten, unter Aufnahme von W. völlig kristallinisch wird und Drusenräume mit glänzenden Kristallen von Salz β) enthält. R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **26**, 312). WINKLER (*Repert.* **48**, 215) erhielt aus einer Lsg. von 100 T. trockenem Na_2CO_3 und 152 $NaHCO_3$ in 1920 Wasser durch Ueberschichten mit 1920 T. A. und mehrtägiges Hinstellen an der Berührungsfläche feine durchsichtige Nadeln von Salz β), welche alkalisch reagierten und bei 22.5° an der Luft nicht verwitterten; am Boden kristallisierten Na_2CO_3 und $NaHCO_3$. — Die künstlichen Kristalle sind klein, von der Form der Trona und ebenfalls luftbeständig. H. ROSE. — Verliert sowohl beim Glühen, als beim mehrstündigen Kochen einer wssr. Lsg. $^1/_3$ des CO_2. —

Löst sich leichter als $NaHCO_3$, schwerer als Na_2CO_3 in Wasser, die Lsg., im Vakuum über konz. H_2SO_4 verdunstet, hinterläßt ein Kristallgemenge von a) und c). H. ROSE (*Pogg.* **34**, 160). Die Lsg. trübt nicht die von 1 T.

---

[1]) a) vgl. Seite 426: Na_2CO_3. —

krist. $MgSO_4$ in 10 T. Wasser. SCHINDLER. 100 T. W. lösen nach POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 8, 468) bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
12.63	15.50	18.30	21.15	23.95	26.78	29.68	32.55	35.8	38.63	41.59

T. wasserfrei gedachtes Salz, $2Na_2O,3CO_2$, doch geht bei den höheren Temperaturen wohl CO_2 fort, weswegen die Bestimmungen unzuverlässig sein dürften.

			WINKLER.	HERMANN.
$2Na_2O$	124.2	41.23	41.13	40.00
$3CO_2$	132	43.82	43.31	43.06
$2.5H_2O$	45	14.95	15.56	16.94
$2Na_2O,3CO_2,2.5H_2O$	301.2	100.00	100.00	100.00

Ueber POPP's Analyse von ägyptischer Trona s. unten. —

Aeltere Analysen von Trona und Urao:

			KLAPROTH. Trona.	BOUSSINGAULT. Urao.	JOFFRE. Trona v. Fezzan.
2 Na_2O	124.2	37.85	37.95	41.64	40.01
3 CO_2	132	40.22	38.97	39.29	40.18
4 H_2O	72	21.93	23.08	19.07	19.81
$Na_4H_2(CO_3)_3,3H_2O$	328.2	100.00	100.00	100.00	100.00

Nach Abzug von 2% Na_2SO_4, KLAPROTH, von 1% BOUSSINGAULT, von 1.5% fremden Bestandteilen. J. JOFFRE (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 102; *Techn. J. B.* **1869**, 182). — Aegyptische Trona, welche TH. REMY (*J. prakt. Chem.* **57**, 321; *J. B.* **1852**, 774) analysierte, enthielt auch Na_2CO_3 neben $^2/_3$-gesättigtem. In ostindischer Trona fanden BRADLEY u. REYNOLDS (*Pharm. J. Trans.* **12**, 515 und 517; *J. B.* **1853**, 852) neben 67% Sesquikarbonat 31.63% Wasser, etwa 6 Mol. entsprechend (Rechn. 32.9). L. PFEIFFER's Analyse ostindischer Trona s. *Ann.* **89**, 220; *J. B.* **1854**, 780. — RAMMELSBERG (*Mineralchemie* **1875**, 240) berechnet für die natürlich vorkommenden Verbindungen die Formel $2Na_2CO_3,H_2CO_3$ mit 2, 3 oder 4 H_2O.

LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 348; *J. B.* **1852**, 360) machte zuerst darauf aufmerksam, daß BOUSSINGAULT's Urao die Formel $Na_3H(CO_3)_2,2H_2O$ (Rechn. 38.94 Na_2O, 41.15 CO_2, 20.01 H_2O) besitze, also nicht das Salz β), sondern dasjenige α) sei. REINITZER untersuchte die nach b) α, 3 hergestellte künstliche Trona und fand dieselbe Zusammensetzung, welche auch von Cl. WINKLER angenommen wurde, nachdem schon vorher von ZEPAROWICH auf dieselbe hingewiesen hatte.

CHATARD (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, 59) erhielt durch Eindunsten des Wassers des Owens Lake, Californien, Urao von folgender Zusammensetzung:

	CHATARD. 1.	2.	3.	4.
Anorgan. Rückstand	0.02	0.22	2.92	4.10
Organ. Rückstand	—	—	0.14	0.27
SiO_2	—	0.10	0.05	0.04
Na_2O	40.995	41.26	40.08	39.36
Cl	0.193	1.57	0.21	1.83
SO_3	0.702	0.79	0.63	0.84
CO_2	38.13	37.00	37.50	35.10
H_2O	20.07	19.62	19.94	18.58
	100.11	100.56	100.37	100.12.

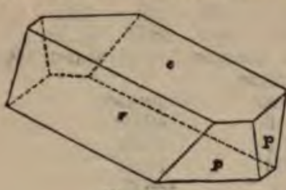
Nach Abzug der Verunreinigung ergeben sich die folgenden Werte:

	berechn.	gefunden.			
Na_2CO_3	46.90	46.57	47.20	46.76	46.65
$NaHCO_3$	37.17	37.03	36.22	37.04	36.83
H_2O	15.93	16.40	16.58	16.20	16.52
$Na_2CO_3NaHCO_3.{}^1/_2H_2O$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Auch Trona aus Ostindien zeigt diese Zusammensetzung, WALLACE (*Chem. N.* **27**, 205). Ueber die Untersuchungen von CHATARD vgl. auch LUNGE (*Z. angew. Chem.* **1893**, 3).

Die Trona bildet glasglänzende, durchscheinende, sehr verkürzte monokline Säulen $\infty P(p)$, deren seitlicher stumpfer Winkel = *132°30' mißt, während der vordere scharfe Winkel, durch eine sehr ausgedehnte Basis 0P (c) und ein hinteres Hemiorthodoma $P\overline{\infty}$ (r), welche beide sich in einer horizontalen Kante schneiden, an den seitlich sehr verlängerten Kristallen nicht zum Vorschein kommt. Fig. 35 auf S. 448. c:r = *103°15', c:p = *103°45', r:p = 105°12'. — Spez. Gew. 2.112, Härte 2.5 bis 3. HAIDINGER (*Pogg.* **5**, 367). Das Urao ist durchscheinend, von blättrig-strahligem Gefüge und muschligem Bruch,

alkalisch und nicht verwitternd. RIVERO (*Ann. Chim. Phys.* **29**, 110). — Die natürlichen Kristalle vom Boraxsee, San Bernardino, Californien, sind bis 15 mm lang, flach, tafelförmig, mit gut ausgebildeter Basis. An künstlichen, von CHATARD (s. o)) gewonnenen Kristallen beobachtete Flächen: (100), (001), (101), ($\bar{3}$02), (111), ($\bar{1}$11), (211). $\grave{a} : b : \acute{c}$ = 2.8426 : 1 : 2.9494. AYRES. Gemessen: (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = *47°30'; (001) : ($\bar{1}$11) = *76°0'; (100) : (11$\bar{1}$) = *75°7'30"; (100) : (111) = 67°13'; (100) : (101) = 38° cr. (001) : (101) = 39°35'; ($\bar{1}$11) : (111) = 37°32'; (100) : (211) = 52°47'; (001) : ($\bar{3}$02) = 67° cr.; Berechn.: (001) : (111) = 68°8'29"; (001) : (100) = 76°31'1"; (001) : (011) = 70°46'43"; (100) : (100) = 70°6'44"; (100) : (101) = 37°25'28". AYRES. $\grave{a} : b : \acute{c}$ = 2.8459 : 1 : 2.9696. V. ZEPHAROWICH. — Vgl. auch DANA's System, 6. Aufl. S. 393. —


Fig. 35.

Nach CHATARD sind sämtliche früher analysierten Körper nicht $Na_3CO_3,2NaHCO_3$, ondern $Na_2CO_3,NaHCO_3$ mit wechselnden Mengen von Verunreinigungen, doch untersuchte so. POPP (*Ann.* **155**, 348; *J. B.* **1870**, 302) eine ägyptische Trona, welche der Formel $Na_2CO_3,2NaHCO_3,4H_2O$ gut entspricht.

c) $NaHCO_3$. *Das sog. doppelkohlensaure Natrium.* — *Vorkommen* S. 426. — Wird aus Na_2CO_3 und CO_2 oder nach S. 433 erhalten. Behandelt man eine Lsg. von 1 T. Na_2CO_3 in 2 T. W. mit CO_2, so wird $NaHCO_3$ abgeschieden, aber die Absorption des CO_2 ist bei gewöhnlichem Luftdruck eine langsame, daher man entweder das CO_2 unter verstärktem Druck zutreten läßt oder verwittertes Na_2CO_3, KREUZBURG (*Kastn. Arch.* **16**, 223; **17**, 253), ein Gemenge von 1 T. Na_2CO_3, $10H_2O$ mit 3 T. trockener Soda, BERZELIUS (*Pogg.* **16**, 434), von gleichen Teilen beider, MOHR (*Ann.* **19**, 15; **29**, 268), dem Kohlendioxyd ausgesetzt. Na_2CO_3, mit 1 Mol. H_2O befeuchtet, absorbiert CO_2, wenn überhaupt, nur äußerst langsam, mischt man jedoch einige Prozente Bikarbonat hinzu, so findet sofort unter Erwärmung Absorption statt. MONDÉSIR (*Compt. rend.* **104**, 1102).

Wssr. Lsgg. von Na_2CO_3, welche von diesem Salze soviel enthalten, wie erforderlich ist, um ein der Lsg. gleiches Volum an CO_2 von 0° und 0.76 m zu liefern, nehmen beim Sättigen mit CO_2 nochmals das gleiche Volum dieses Gases auf und außerdem eine der Absorption ihres W. entsprechende, dem Druck proportionale Menge. Ebenso verhält sich auch die 10-fach konzentrierte Lsg. Aber eine Lsg., welche im ccm 73.3 mg Na_2CO_3 enthält und nach dem Sättigen mit CO_2 Bikarbonat auskristallisieren läßt, nimmt etwas weniger CO_2 auf, als zur völligen Umwandlung in dieses Salz erforderlich ist, und mehr als W. absorbieren würde. L. MEYER (*Ann. Suppl.* 2, 170).

Sehr rein erhält man es, wenn man in eine Lösung von Na_2CO_3 in 80 %igem Alkohol Kohlendioxyd im Ueberschuß einleitet und das ausgefällte Produkt mit Alkohol auswäscht. PESCI (*Ber.* **9**, 83). Verreibt man 3 bis 4 T. kristallisierte Soda mit 1 T. käuflichem Ammoniumkarbonat, stellt den Brei, welcher NH_3 abgibt, 24 Stunden hin und trocknet ihn auf Fließpapier oder Backsteinen an der Sonne, so hinterbleibt $NaHCO_3$ als kreideartige Masse. SCHÄFFER. Ebenso wenn man ein feingepulvertes Gemenge von 50 T. trockenem Na_2CO_3, 15 T. Sodakristallen und 41 T. käufl. Ammoniumkarbonat im Wasserbade erhitzt. Hierbei entweichen $^9/_{12}$ des NH_3 leicht, die folgenden $^2/_{12}$ schwieriger, das letzte $^1/_{12}$ erst an der Luft. SCHOY (*N. Br. Arch.* 2, 137). Ein Gemenge von 3 T. Na_2CO_3 mit 1 Mol. H_2O und 2 T. käufl. Ammoniumkorbonat hinterläßt an der Luft bei 25 bis 30° Na_2CO_3, bei 75° entwickelt es Ammoniumkarbonat und hinterläßt $NaHCO_3$. SCHINDLER. Auch aus der Lsg. von Na_2CO_3 kristallisiert nach Zusatz von Ammoniumkarbonat $NaHCO_3$. HOFF (*Repert.* **25**, 396), WINKLER (*Mag. Pharm.* **19**, 15). — Vermischt man die Lsg. von 2 Mol. oder 286.2 T. kristallisierter Soda in ihrem doppelten Gewicht W. von 50° langsam und ohne alles Schütteln mit 1 Mol. oder 49 T. konz. H_2SO_4, welches man durch ein zur feinen Spitze ausgezogenes Trichterrohr unter die Lösung fließen läßt, so kristallisiert nach mehrtägigem ruhigen Stehen $NaHCO_3$. PLANIAVA (*Kastn. Arch.* **9**, 332). Ebenso wirkt Essigsäure. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* **33**, 26).

Das käufliche Salz enthält stets einige Prozente Na_2CO_3. Entfernt man dieses durch Auswaschen, preßt und trocknet zwischen Papier ohne Anwendung von Wärme, so beträgt dieser Gehalt wieder 1 ½ bis 2 %, welche beim Trocknen neu gebildet sind. Reiner erhält man es durch Befeuchten mit A. und Pressen. E. BILTZ (*Arch. Pharm.* [2] **140**, 183). Bei Abwesenheit von Na_2CO_3 rötet das Salz Curcuma nicht und fällt sehr verdünnte Sublimatlösung nicht; in konz. erzeugt es einen weißen Nd., der dann rötlich und purpurrot wird. Bei

Anwesenheit von Na_2CO_3 ist der Nd. rotbraun, aber auch solches unreine Salz kann Sublimat weiß fällen, wenn es Ammoniak enthält. SCHINDLER. Mit $MgSO_4$ gelingt der Nachweis des Na_2CO_3 nicht. Am besten gelingt er, wenn man äquivalente Mengen $HgCl_2$ und $NaHCO_3$ anwendet; hier erfolgt zuerst weißliches Opalisieren, dann bald Rötung der Flüssigkeit und Bildung eines dunkelkarmoisinroten Niederschlages von Mercurioxychlorid, $2HgCl_2,3HgO$, auf dem sich die weißliche Trübung absetzt. Da hierbei CO_2 frei wird, ist bei Ueberschuß von $NaHCO_3$ die Probe weniger genau. BILTZ. Besser als durch $HgCl_2$ erkennt man das Na_2CO_3 im Bikarbonat durch HgCl. 0.5 g HgCl mit 1 g $NaHCO_3$ und 1.5 g W. gemischt und geschüttelt, schwärzt sich im Laufe eines Tages bei Abwesenheit von Na_2CO_3 nicht, bei Anwesenheit dieses Salzes färbt es sich mehr oder weniger grau. HAGER (*Pharm. Centralhalle* **11**, 42; *Z. anal. Chem.* **9**, 531).

Monokline Tafeln, gewöhnlich zu Krusten vereinigt. Fig. 36. Die Kristalle werden tafelförmig durch Vorherrschen von ∞P∞̇ (b), seltener prismatisch durch Ausdehnung von ∞P2 (p). Außerdem —P (o), —P2 (s), P2 (n), —P∞ (r), ∞P∞̄ (a). Die Pyramidenflächen meist gebogen, die Prismenflächen längs gestreift. Deutlich spaltbar nach r und o, weniger deutlich nach a. Zwillinge nach einer Achse, die parallel der Kante r/b ist, Zwillingsebene senkrecht auf r. — p : p = 75°12′ (seitlich), p : b = *127°32′; a : r = *117°48′; o : b = *122°22′; n : b = *107°18′ und s : b = 107°30′. SCHABUS (*Kristallgestalt.* 97; *J. B.* **1854**, 322). Von etwas alkalischem Geschmack, Curcuma nicht verändernd. Bläut Fernambuck und gerötetes Lackmus, färbt Veilchensaft grün. V. ROSE (*Scher. J.* **6**, 52). — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782). — Spez. Gew. 2.163 BUIGNET, 2.2208 bei 16° STOLBA. — Verliert beim Glühen Wasser und die Hälfte seines CO_2, zusammen 36.8 % (Rechn. 36.86). H. ROSE (*Pogg.* **34**, 158). — Die Kristalle bleiben an trockner Luft unverändert, werden an feuchter Luft allmählich trübe, undurchsichtig und alkalisch. Entwickelt bei 60° noch kein CO_2, spaltet bei 70 bis 80° W. ab, worauf die CO_2-Entwicklung beginnt; über 120° ist dieselbe lebhaft. DYER (*Pharm. Journ.* [4] **9**, 96); KISSLING (*Z. angew. Chem.* **2**, (1889) 332; **3**, (1890) 262). Im Vakuum findet die Zersetzung bereits bei 20 bis 25° statt. GAUTIER (*Compt. rend.* **83**, (1876) 275). Die Dissoziationsspannung bei der Zersetzung ist konstant, eine Zwischenstufe nicht bemerkbar. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **25**, 423). Vgl. hierüber auch GAUTIER, ferner MAGNUS (*Pogg.* **40**, (1837) 590); MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 389); URBAIN (*Compt. rend.* **83**, (1876) 543). Das gepulverte Salz ist nach einjährigem Aufbewahren an der Luft in $Na_4H_2(CO_3)_3$ verwandelt. Mit etwas W. übergossen, verliert das Salz an der Luft noch unter 0° CO_2, aber um so schneller, je höher die Temp. ist, bis es in Na_2CO_3 verwandelt ist und sich als solches gelöst hat.

Fig. 36.

100 T. kaltes W. lösen 7.7 T., V. ROSE. 100 T. W. von 11.25° lösen 8.27 T. Salz zu einer Flüssigkeit von 1.0613 spez. Gew. ANTHON (*Dingl.* **161**, 216; *C.-B.* **1861**, 629). Die bei 16° gesättigte Lsg. zeigt 1.06904 spez. Gew. STOLBA (*J. prakt. Chem.* **97**, 503). 100 T. W. lösen nach POGGIALE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **8**, 468) bei

0	10	20	30	40	50	60	70°
7.92	8.88	9.84	10.80	11.76	12.72	13.68	14.64 T.

bei 0	5.6	8.2	14.8	20.5	24.8	30.2	34.7	40.6	44.8	51.4	57.2	60.0°
6.88	7.54	7.89	8.83	9.68	10.33	11.15	11.85	12.84	13.57	14.79	15.90	16.44 T.

nach DIBBITS (*J. prakt. Chem.* **118**, 417). Nach DIBBITS sind die Werte von POGGIALE ungenau, weil $NaHCO_3$ bei 70° nicht mehr beständig ist.

Einiges über die Leitfähigkeit LENZ: (*Mém. Acad. St. Petersburg* [5] **26**, Nr. 3). — Gesättigte Lösungen von NaCl und von Na_2SO_4 oder von Gemischen beider Salze lösen das $NaHCO_3$ kaum. BALMAIN (*Ber.* **5**, 121).

Da das Salz in Lsg. weitgehend in Na_2CO_3 und CO_2 gespalten ist, so ist die Lsg. nur bei Ueberschuß von CO_2 beständig. Bei Sättigung mit CO_2 ist nur 0.04 % des Salzes zerfallen. Die Löslichkeit wird von diesem Zerfall stark beeinflußt, sie ist nur bei bestimmtem CO_2-Druck konstant. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23); BODLÄNDER u. BREULL (*Z. angew. Chem.* **14**, 381, 405). Die Dissoziation wird verhindert durch Zucker- oder Gummilsg. URBAIN (*Compt. rend.* **83**, (1876) 593).

Die Lsg. in 14 T. W. hält sich an der Luft unverändert. SCHINDLER. Die wssr. Lsg. entwickelt im Vakuum über konz. H_2SO_4 fortwährend CO_2, doch weniger heftig, als die des $KHCO_3$ und verliert 13.94 %, also etwa $^1/_4$ von sämtlichem CO_2. Verdunstet man die Lsg. in einer lufthaltigen Glocke über konz. H_2SO_4 und KOH, löst den Rückstand in W. und verdunstet wieder, so bleibt fast reines Na_2CO_3 zurück. Bei erhöhter Temperatur entweicht aus der wssr. Lsg. CO_2; bei anhaltendem Kochen von den 52.2 % CO_2 des Salzes 20.46 %; bei noch längerem Kochen würde schließlich Na_2CO_3 zurückbleiben. H. ROSE. Bezügl. des Gleichgewichtszustandes zwischen Na_2CO_3, $NaHCO_3$, CO_2 und H_2O gilt die Gleichung $K = 2x^2C/kP(1-x)$, in welcher x der in Form von Bikarbonat vorhandene Teil des Na, C die Konzentration des Na, k die Löslichkeit des CO_2 in Wasser, P der Partialdruck von CO_2, und K eine Konstante ist, deren Wert sich zu 53.10^2 ergibt. MC COY (*Amer. Chem.* **29**, 437). Tension des CO_2 in gesättigter Lsg. bei 15° 120 mm; bei 30° 212 mm; bei 40° 356 mm. DIBBITS.

Die Lsg. färbt Phenolphtalein rot, doch geht die Färbung bei 0° bis zum Verschwinden zurück, infolge Rückganges der Hydrolyse. KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **13**, 127); TREADWELL u. REUTER (*Z. anorg. Chem.* **17**, 202). — Wasserstoffsuperoxyd verdrängt aus dem Salze CO_2 und reagiert dann wie mit Na_2CO_3. (Vgl. unten.) KASANETZKI (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 57).

$NaHCO_3$ mit $KHCO_3$. — 100 T. W. bei 10 bis 11.2° gesättigt a) mit $KHCO_3$, b) zuerst mit $KHCO_3$, dann mit $NaHCO_3$, c) mit $NaHCO_3$ allein, d) zuerst mit $NaHCO_3$, dann mit $KHCO_3$ enthalten gelöst:

	a.	b.	c.	d.
$KHCO_3$	26.1	26.1	—	19.3
$NaHCO_3$	—	6.0	8.27	8.3

Beim Eintragen von $KHCO_3$ in eine Lsg. von $NaHCO_3$ fällt ein Teil des letzteren nieder. ANTHON (*Dingl.* **161**, 216; *C.-B.* **1861**, 629).

	Kristalle.		STROMEYER.	R. SMITH.	BERZELIUS.
Na_2O	62.1	36.94	37.06	37.82	89.26
$2CO_2$	88	52.36	52.20	52.00	
H_2O	18	10.70	10.74	10.18	10.74
$NaHCO_3$	168.1	100.00	100.00	100.00	100.00

E. *Ueberkohlensaures Natrium, Natriumperkarbonat. $Na_2C_2O_6$.* — Nach der elektrolytischen Darstellungsmethode analog dem überkohlensauren Kalium (vgl. S. 164); nur in Lsg. erhältlich. CONSTAM u. v. HANSEN (*Z. Elektrochem.* **3**, 137). Der Reaktionsverlauf bei der Zersetzung der wssr. Lsg. ist bimolekular. Ueber diesen und die Zersetzungsgeschwindigkeit: BILTZ u. GAHL (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 409). Das Perkarbonat besitzt vor Na_2O_2 als Oxydationsmittel keine Vorzüge. BROWN (*J. Americ. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1222).

F. *Produkte der Einwirkung von H_2O_2 auf Na_2CO_3 und von CO_2 auf Na_2O_2.* a) $Na_2CO_4,1^1/_2H_2O$. — 1. Man mischt Natriumperoxyd, $Na_2O_2,8H_2O$, mit einem kleinen Ueberschuß von festem oder flüssigem Kohlendioxyd, und trennt das sofort kristallisiert entstehende Perkarbonat von dem gleichzeitig gebildeten Reaktionswasser. BAUER (*D. R.-P.* 145746). — 2. Man löst 7.5 g Na_2CO_3 in 100 g kaltem 3 %igem H_2O_2 und fügt nach 5 bis 10 Min. das dreifache Volumen A. hinzu. — Deutlich kristallinischer Nd., entwickelt bei über 100° Sauerstoff und Wasser, aber kein CO_2. Löst sich in W. unter Wärmeabsorption von ungefähr 3.9 Kal.; zerfällt in wss. Lsg. allmählich in H_2O_2 und Na_2CO_3; aus der Zersetzungswärme mit HNO_3, welche 7.210 bis 7.260 Kal. beträgt, geht hervor, daß in der Lsg. kein kohlensaures Salz vorhanden ist. — Gibt mit Säuren CO_2 und H_2O_2, mit HCl und HJ die Halogene. — Die mit Erdalkalisalzen und Metallsalzen erhaltenen Niederschläge sind wenig beständig, entwickeln O und gehen in Karbonate über, am beständigsten ist das Silbersalz. TANATAR (*Ber.* **32**, (1899) 1544).

		Tanatar.	
Na_2CO_3	71.15	—	—
act.O	10.73	11.1	10.9
$1.5H_2O$	18.12	18.30	18.26
$Na_2CO_4, 1^1/_2H_2O$	100.00		

b) $Na_2CO_4, {}^1/_2H_2O_2, H_2O$. — Man verwendet doppelt so viel H_2O_2, als zur Darstellung des vorigen angegeben. In Aussehen und Reaktionen diesem ähnlich, Zersetzungswärme wie die des vorigen. Ber. act. O 13.71 %, Gef. im Mittel 14.34 %; Ber. H_2O 15.42 %, Gef. im Mittel 16.10 %. Tanatar.

G. *Essigsaures Natrium.* — a) *Neutrales.* $CH_3CO_2Na, 3H_2O$. *Kristallisierte Blättererde, Terra foliata Tartari crystallisabilis.* — 1. Man verdampft durch Na_2CO_3 neutralisierten, destillierten oder konzentrierten Essig. — 2. Man fällt Bleizucker durch überschüssiges Na_2CO_3, filtriert, und leitet in das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Essig H_2S. — Durchsichtige Säulen des rhombischen Systems, Brooke (*Ann. Phil.* **22**, 39), daselbst auch Messungen.

Bei schneller Abkühlung einer essigsauren Lsg. neben dem sauren Salz in speerförmigen Nadeln. Beobachtet: (110), (201), (100), (001); bei langsamerem Kristallisieren aus verdünnterer Lsg. tafelförmig. Beobachtet: (101), (111), (11$\bar{1}$), (110), (20$\bar{1}$), (010), (001), (10$\bar{1}$), (112), ($\bar{1}$12). Haushofer (*Z. Krist.* **4**, 572; *J. B.* **1880**, 763). — Schmeckt sehr salzig bitter, verwittert wenig an der Luft, völlig in mäßiger Wärme. Effloresziert an trockener, zerfließt an feuchter Luft, Jeannel (*Compt. rend.* **62**, 834; *J. B.* **1866**, 303), zu einer übersättigten Lsg. unter Aufnahme von bis zu 7 Mol. H_2O. Reischauer (*Ann.* **115**, 116). — Spez. Gew. des entwäss. Salzes 1.529 bis 1.528, Schroeder (*Ber.* **14**, (1881) 1608); des wasserhaltigen 1.450 bis 1.456 Schroeder; 1.420 Buignet (*N. J. Pharm.* **40**, 161); 1.40 Boedeker (*J. B.* **1860**, 17). — Diamagnetisch. Meslin (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782). — Wird bei 59° zu einer halbflüssigen M., ist bei 77 bis 78° völlig geschmolzen und siedet bei 120°. Zettnow (*Pogg.* **142**, 306; *J. B.* **1871**, 548); Jeannel (*Compt. rend.* **62**, 834; *J. B.* **1866**, 303) gibt entsprechend die Zahlen 58°, 75°, 123°.

Das geschmolzene Salz kann stark unterkühlt werden. Kristallisieren 200 g bei 11°, so steigt die Temp. auf 54°. Dabei kontrahiert es sich um 0.017 seines Vol. bei 0°. 100 g auf 59° erwärmtes Salz entwickeln beim Kristallisieren 0.115 Kal.; nach dem Unterkühlen auf 0° 36 Kal. Jeannel. — Auf 130° erhitztes Salz, welches also bereits W. verloren hat, bläht sich beim Befeuchten so stark auf, daß es Gefäße sprengt. Jeannel. — Das wasserfreie Salz ist weiß, schmelzbar, bei 288° noch unverändert, beginnt bei 315° zu verkohlen. Thomsen. Erstarrungspunkt des geschmolzenen, entwässerten Salzes 319°, im Gemisch mit dem gleichen Aequivalent CH_3CO_2K bei 224°; Schaffgotsch (*Pogg.* **102**, 293; *J. B.* **1857**, 18). Läßt man in einem Platinlöffel geschmolzenes Salz erkalten, so trennt es sich in noch flüssigem Zustande plötzlich von den Wänden des Löffels, wird im Innern kristallinisch und bedeckt sich mit einer Haut, durch welche aus dem Innern $^1/_4$ Zoll lange und breite, perlglänzende Kristalle mit sehr vielen, scharf begrenzten Flächen hervorbrechen Marx (*Schw.* 52, 360). An der Luft werden sie matt und staubig. Dieser Versuch läßt sich mit ein und derselben Substanz nur einmal ausführen, ein zweites Mal gelingt er nur, wenn das Salz inzwischen aus verd. Essigsäure umkristallisiert war. Schweigger-Seidel (*Schw.* 54, 27). — Ein Gemisch gleicher T. KNO_3 und Natriumacetat vermag beim Erhitzen heftig zu explodieren, besonders bei Gegenwart von Holz, Baumwolle usw. Eine Mischung von 75 T. KNO_3, 12.50 T. Schwefel und 25 T. Natriumacetat bildet ein vorzügliches Schießpulver. Violette (*Ann. Chim. Phys.* [4] **23**, 306; *J. B.* **1871**, 1028). Ueber das Verhalten zu $NaNO_2$ s. S. 457 unter M. — Bei
Einleiten von CO_2 in die gesättigte wssr. Lsg. fällt NaH
schenow (*Ber.* 8, 540.)

Wässrige Lösung. — Beim Mischen von 85 T. krist. Sal

von 10.7° sinkt die Temp. auf — 4.7°. RÜDORFF (*Ber.* 2, 68; *J. B.* 1869 57). — Absorbiert beim Lösen in 400 Mol. W. — 4.81 Kal. THOMSEN (*Ber.* 6, (1873) 712). Ueber Lösungswärme: PICKERING (*J. Chem. Soc.* 51, (1887) 315). — Die Gefrierpunkterniedrigung für ein T. Salz in 100 T. W. beträgt 0.202°. RÜDORFF (*Pogg.* 116, 62; *J. B.* 1871, 35). — Molekularrefraktion: LE BLANC (*Z. Elektrochem.* 4, (1889) 553). — Lösl. in 2.86 T. kaltem Wasser. BERGMAN.

Löst sich bei	6°	37°	48°	124.4° (sied. gesätt.)
in	3.9	2.4	1.7	0.48 T. W.

OSANN, BERZELIUS (*Lehrb.*) Volumänderung beim Lösen: FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* 79, 968, 1036; *J. B.* 1874, 94).

Spez. Gew. der Lsg. von $NaC_2O_2H_3$ nach FRANZ (*J. prakt. Chem.* [2] 5, 274).

%	5	10	15	20	25	30	gesätt. Lsg.
Spez. Gew.:	1.0292	1.0538	1.0802	1.1074	1.1374	1.1706	1.1842

Spezif. Gew. der Lsg. bei 17.5° nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 27, 313):

a = g. $CH_3CO_2Na,3H_2O$ in 100 g der Lösung:

a	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Spez. Gew.	1.005	1.010	1.016	1.021	1.026	1.031	1.036	1.042	1.047	1.052	1.057
a	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Spez. Gew.	1.063	1.068	1.074	1.079	1.085	1.090	1.096	1.101	1.107	1.113	1.119
a	23	24	25	26	27	28	29	30	31		
Spez. Gew.	1.124	1.130	1.136	1.142	1.148	1.154	1.160	1.166	1.172.		

Aeltere Angaben: BRANDES (*Br. Arch.* 22, 147).

Siedepunkt (s) der wäßrigen Lösung nach GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 455). (a = g CH_3CO_2Na in 100 g Wasser).

s:	100	103	106	109	112	115	118	120.54	124	125
a:	0	23.5	42.5	60	78.5	99.5	126	151.91	194	207

Aeltere Angaben: LEGRAND (*Ann.* 17, 36); BRANDES.

Leitfähigk. in wssr. Lsg. nach OSTWALD (*Z. physik. Chem.* 1, (1887) 99):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	73.6	76.4	79.0	81.2	83.3	84.9

Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* 34, (1905) 357). — Betr. übersättigter Lsgg. vgl. REISCHAUER (*Ann.* 115, 16); BAUMHAUER (*J. prakt. Chem.* 54, 449, *J. B.* 1868, 41); BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 51, 288, *J. B.* 1867, 390). — Dampftension der wssr. Lsg.: BABO (*J. B.* 1847/48, 94); LESCOEUR (*Bull. soc. chim.* 47, 155).

100 T. Alkohol

vom spez. Gew.:	0.9851	0.9528	0.9088	0.8322	A. absol.
lösen bei 18°:	35.9	23.5	14.6	2.1	0 gCH_3CO_2Na.

GÉRARDIN (*J. B.* 1865, 67). — Lösl. in 2.1 T. siedendem abs. A., WENZEL; wird aus der kalten Lsg. durch Ae. als Kristallpulver gefällt. DÖBEREINER.

	Wasserfrei		BERZELIUS.	GEHLEN.	WENZEL.	RICHTER.
$0.5Na_2O$	31.2	37.96	38.311	37.93	39.67	44.6
$C_2H_3O_{1.5}$	51	62.04	61.689	62.07	60.33	55.4
CH_3CO_2Na	82.2	100.00	100.000	100.00	100.00	100.0

	Kristallisiert		BERZELIUS.
$0.5Na_2O$	31.2	22.91	22.94
$C_2H_3O_{1.5}$	51	37.44	36.95
$3H_2O$	54	39.65	40.11
$CH_3CO_2Na,3H_2O$	136.2	100.00	100.00

RICHTER (*Neuere Gegenst.* 6, 5); BERZELIUS (*Ann. Chim.* 94, 301. Lsg. erhielt ANTHON (*Repert.* 76, 346) einmal im Sommer Kristalle 4.5 Mol. —

b) *Saures Natriumacetat.* α) $4CH_3CO_2Na,CH_3C$ Prismen. (Darstellung nicht angegeben.) VILLIERS (755, 1234; *J. B.* 1877, 676).

β) $5CH_3CO_2Na,2CH_3CO_2H,13H_2O$. — Durch Lösen von 2 T. Natriumacetat in 1 T. Essigsäure und 3 T. W. VILLIERS.

γ) $5CH_3CO_2Na,4CH_3CO_2H,6H_2O$. — Aus 1 T. Natriumacetat, 1 T. Essigsäure und 2 T. W. — Kleine Prismen. VILLIERS.

δ) *Einfach saures.* CH_3CO_2Na,CH_3CO_2H. — Man löst in gelinder Wärme 20 T. geschmolzenes Natriumacetat in 15 T. monohydratischer Essigsäure und 12 T. W., filtriert heiß und läßt langsam erkalten. Bildet sich auch beim Schmelzen des zweifachsauren Salzes im Reagensglase. Schmilzt oberhalb 140°, bildet kubische Kristalle [HAUSHOFER beobachtete auch (112)], die bei gewöhnlicher Temp. an trockener Luft verwittern und schließlich zu neutralem Salz werden. LESCOEUR; vgl. auch BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 528); VILLIERS (*Compt. rend.* **84**, 774; **85**, 755, 1234).

			LESCOEUR.	
Na_2O	62	21.83	21.25	
$C_4H_6O_3$	102	35.92		
$2C_2H_4O_2$	120	42.25	42.56	42.22
$2[CH_3CO_2Na,CH_3CO_2H]$	284	100.00		

ε) *Zweifach saures.* $CH_3CO_2Na,2CH_3CO_2H$. 1) *Wasserfrei.* — Man löst in der Wärme 1 T. geschmolzenes neutrales Natriumacetat und 6 T. kristallisierbare Essigsäure. Lange Nadeln, riecht nach Essigsäure, verwittert an trockener, zerfließt an feuchter Luft, schmilzt gegen 80°, löst sich in W. unter drehender Bewegung. Spez. Gew. 1.34. LESCOEUR.

			LESCOEUR.	
Na_2O	62	15.34	14.36	14.83
$C_4H_6O_3$	102	25.24		
$4C_2H_4O_2$	240	59.42	58.75	59.45
$2[CH_3CO_2Na,2CH_3CO_2H]$	404	100.00		

2) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus einem Gemisch von 1 T. Natriumacetat, 3 T. Essigsäure und 1 T. W. — Klinorhombische Prismen. VILLIERS.

Durch Messung der Dampftension der essigsauren Lsg. von CH_3CO_2Na bei verschiedenen Temp. läßt sich auf die Existenz verschiedener saurer Acetate schließen. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, (1893) 238).

c) *Natriumperacetat.* $CH_3CO_2Na,CH_3CO_3Na,H_2O$. — Man verteilt 6 g Na_2O_2 in 100 ccm stark gekühltem A., trägt diese unter Schütteln in eine ebenfalls kalte Lsg. von 15 g Eisessig in 50 ccm A. ein, wobei die Temp. um etwa 10° steigt, und filtriert sofort, sobald bis auf die gröberen Stücke alles in Lsg. gegangen ist. Das Salz scheidet sich beim Stehen in der Kälte rasch aus. Voluminöse, blättrig-kristallinische, ziemlich schwer filtrierbare M. von neutraler Reaktion, die bei gelindem Erwärmen O abgibt und sich in W. mit neutraler Reaktion zu einer Flüssigkeit löst, welche viele Reaktionen des H_2O_2 zeigt. TAFEL (*Ber.* **27**, (1894), 816, 2297). Ein Salz welches WILLSTÄTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1829) durch Umkristallisieren von CH_3CO_2Na aus H_2O_2 erhielt, ist offenbar hiermit identisch.

Gesamtverlust beim Erhitzen 17.2%; Wasserverlust dabei 10.3%; Na-Gehalt in der ursprünglichen Subst. 28.5%, im Schmelzrückstand 28.3% (Rechn. für CH_3CO_2Na 28.0%). Beim Erwärmen entweichender O 6.9%. Gef. Prozentverhältnis: Wirks. O : Natriumacetat : H_2O = 6.9 : 82.8 : 10.3. Rechn. 8.2 : 82.8 : 9.1. TAFEL. WILLSTÄTTER's Salz enthielt 19 bis 22% H_2O_2.

H. *Oxalsaures Natrium.* a) *Normales.* $Na_2C_2O_4$. — Durch Neutralisieren von 1 T. wasserhaltiger Oxalsäure mit 2 T. $Na_2CO_3,10H_2O$. Das Natriumkarbonat ist in die kochende, fast gesättigte Oxalsäurelsg. einzutragen, bis dieselbe nur [illegible] Beim Verm[illegible]chen der kalten Lsg. würde sich dem ausfallenden

[illegible] BERGMANN (*Opusc.* **1**, 256; **3**, 364, 370);

[illegible] Kleine, luftbeständige Körner.

[illegible]lligem Verdunsten der wssr.

[illegible]n Nadeln kristallisierend.

[illegible] bläut rotes Lackmus

schwach. Besitzt nur geringen Geschmack. BERGMANN, SOUCHAY u. LENSSEN. Löst sich nur wenig in W. BERGMANN, in 31.6 T. W. von 13°. NICHOLS (*J. B.* **1870**, 645); in 26.78 T. von 21.8°, in 16.2 T. W. beim Siedep. der Lsg. POHL (*Ber. Wien. Akad.* 6, 596); in 31.1 T. W. von 15.5°, in 15.8 T. kochendem W. Unl. in A. BERGMANN. Leitfähigkeit der wssr. Lsg.:

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
μ	93.0	98.4	103.7	107.8	111.7	115.4	22.4

OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **1**, 106).

			GRAHAM.
Na_2O	62.4	46.43	46.33
C_2O_3	72	53.57	
$Na_2C_2O_4$	134.4	100.00	

Hinterläßt beim Glühen 79.01 % Na_2CO_3. GRAHAM (*Ann.* **29**, 1). Der geringere Gehalt an Na_2O, den frühere Analysen von BÉRARD (*Ann. Chim.* **73**, 263) und von THOMPSON (*Phil. Trans.* **1808**, 63) ergeben hatten, ist nach SOUCHAY u. LENSSEN auf einen Gehalt an $NaHCO_3$ zurückzuführen.

b) *Saures.* $NaHC_2O_4,H_2O$. — Man neutralisiert in der Hitze eine wäßrige Lsg. von $H_2C_2O_4$ mit Na_2CO_3 und fügt dann nochmals dieselbe Menge $H_2C_2O_4$ hinzu. GRAHAM (*Ann.* **29**, 1). — Kleine, harte, luftbeständige Kristalle, SOUCHAY u. LENSSEN, monokline, meist hemiedrische, sechsseitige, tafelförmige Prismen. Beobachtet ∞P∞, 0P, ∞P, ∞P$^7/_3$. —P$^7/_3$ a : b : c = 0.36514 : 1 : 0.88998. Gemessen: ∞P∞: ∞P$^7/_3$ = 129°24′; 0P : ∞P$^7/_3$ = 101°24′; ∞P∞ : —P$^7/_3$ = 117°56′; spitzer Achsenwinkel 75°11′. LOSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* **51**, 7, 384; *J. B.* **1865**, 374). Rötet Lackmus, GRAHAM, verliert über H_2SO_4 kein W., bei 100° 13.90 %, entspr. 1 Mol., bei 160° bereits Oxalsäure, SOUCHAY u. LENSSEN, nahe bei 160° bereits 14.64 % GRAHAM. Löst sich in 67.57 T. W. bei 10°, NICHOLS, in 60.3 T. W. von 15.5°, in 4.7 T. kochendem W., nur spurenweise in A. von 80 %, nicht in Ae. SOUCHAY u. LENSSEN.

			BÉRARD.	GRAHAM.	RAMMELSBERG.
Na_2O	62.4	23.96	23.99	23.84	23.82
$2C_2O_3$	144	55.30	57.90		55.11
H_2O	18	6.91	18.11		
2Aq.	36	13.83			
$NaHC_2O_4,H_2O$	260.4	100.00	100.00		

Gab beim Glühen 40.67 Na_2CO_3, GRAHAM; 40.9 BÉRARD.
Ein übersaures Salz war nicht erhältlich. SOUCHAY u. LENSSEN.

J. *Weinsaures Natrium.* a) *Neutrales,* $Na_2H_4C_4O_6$. α) *Traubensaures Natrium (i. Tartrat, Natriumracemat).* — Durch Sättigen von Traubensäure mit Na_2CO_3. Beim Verdampfen vierseitige Säulen des ein- und einachsigen Systems, mit den Flächen g, a, o, und 2d, letztere stark ausgebildet. Farblos, durchsichtig, sehr leicht kristallisierend, bei 100° unveränderlich. Unl. in A., lösl. in 2.63 T. W. von 25°. Bildet keine isomorphen Mischungen mit traubensaurem Kalium. FRESENIUS (*Ann.* **41**, (1842) 8). PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [2] **28**, 93). Auch WALCHNER (*Schw.* **49**, 239).

		FRESENIUS.
Na_2O	31.99	31.97
$H_4C_4O_5$	68.01	67.94
$Na_2H_4C_4O_6$	100.00	99.91

β) *Rechts- und linksweinsaures Natrium (d. und l. Tartrat).* 1) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man neutralisiert d.- resp. l.-Weinsäure mit Na_2CO_3, oder zersetzt 3 T. Calciumtartrat durch Kochen mit 2 T. in W. gelöstem Na_2CO_3, oder zersetzt das Kaliumtartrat mit überschüssigem Na_2SO_4. — Wasserhelle Säulen des 2 u. 2-gliedrigen Systems. Bei schneller Kristallisation entstehen büschelförmig vereinigte Nadeln. — Spez. Gew. 1.794. BUIGNET (*J. B.* **1861**, 15). 1.818 bei 20°/4°. PRIBRAM u. GLÜCKSMANN (*Monatsh.* **19**, (1898) 171). — Die Kristalle sind luftbeständig und schmelzen bei raschem Erhitzen im

Kristallw. HERZOG (*N. Br. Arch.* **34**, 1). Sie verlieren bei 200° unter anfangender Färbung 16 % W. DUMAS u. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* 5, 353). Sie lösen sich in 5 T. k. W., in jeder Menge heißen Wassers; nicht in abs. A., BUCHOLZ (*A. Gehl.* 5, 520); bei 6° in 3.46 T. W.; bei 24° in 2.28; bei 38° in 1.75; bei 42.5° in 1.5 T., OSANN (*Kastn. Arch.* **3**, 204, 369; 5, 107); in 2 T. k. W. HERZOG.

Siedetemp. (S) der wäßrigen Lösung (a = g $Na_2H_4C_4O_6,2H_2O$ in 100 g Wasser), GERLACH (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 452).

S:	100	101	102	103	104	105	106	107	108	108.4
a:	0	21.4	44.4	68.2	93.9	121.3	150.9	183	218.8	237.3

Spez. Gew. der wssr. Lsg. nach KREMERS (*Z. anal. Chem.* 8, (1869) 291):

% krist. Salz:	5	10	15	20	25	30	35	40
	1.030	1.060	1.093	1.125	1.157	1.192	1.228	1.255

Leitfähigk. in wssr. Lsg. nach OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **1**, 107):

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
μ	79.8	86.0	90.8	95.2	99.2	102.4	22.6

$[\varrho]_D = 30.85$, $[M]_D = 58.85$. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1076).

Angaben von PRIBRAM u. GLÜCKSMANN:

Prozentgehalt		Spezifisches Gewicht		Tatsächliches Volum statt 100	$[\alpha]_D^{20}$	
Wasserhalt. Salz	Wasserfreies Salz	beob. bei $\frac{20^0}{4^0}$	ber. unter der Voraussetzung der Unveränderlichk. der Volumina		für wasserhalt. Salz	für wasserfreies Salz
33.576	28.321	1.21559	1.17639	96.775	24.54	29.09
26.803	22.608	1.16846	1.13553	97.182	25.07	29.73
21.643	18.255	1.13381	1.10625	97.569	25.46	30.19
18.065	15.237	1.10973	1.08682	97.936	25.63	30.39
13.500	11.387	1.08056	1.06300	98.375	25.86	30.66
10.180	8.5866	1.05987	1.04633	98.722	26.02	30.84
8.046	6.7866	1.04671	1.03588	98.965	26.12	30.97
5.876	4.9563	1.03341	1.02547	99.231	26.13	30.98
2.9049	2.4502	1.01555	1.01155	99.606	26.15	31.01
0.7183	0.6059	1.00248	1.00154	99.906	26.16	31.02

Im Gegensatz zu einer Formel von THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 77): $(M_D)^2 = 60.56 - 0.04647\,p - 0.002216\,p^2$, dessen Zahlenwerte mit den obigen nicht im Widerspruch stehen, aber nicht ausführlich genug sind, bilden die Drehungswerte eine zweimal gebrochene Gerade mit Knickpunkten bei 22.57 und 8.1 % wasserhaltigem, resp. 19.09 und 6.755 % wasserfreiem Salz. Die Kurvenstücke entsprechen den Formeln: 1) 27.17—0.07825 p. resp. 32.30—0.1138 p. 2) 26.52—0.04946 p, resp. 31.42—0.06766 p. 3) 26.164—0.00581 p, resp. 31.025—0.00919 p. PRIBRAM u. GLÜCKSMANN. — Ueber Einfluß von NaOH auf das Drehungsvermögen: THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 145).

			DUMAS u. PIRIA.	Oder:			BUCHOLZ.	HERZOG.
Na_2O	62.4	27.09		Na_2O	62.4	27.09	26.8	26.97
4C	48	20.83	20.06	$C_4H_4O_5$	132	57.29		
8H	8	3.47	3.56					
7O	112	48.61		$4H_2O$	36	15.62	16.9	15.56
$Na_2C_4H_4O_6,2H_2O$	230.4	100.00			230.4	100.00		

2) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Wurde zufällig beim Umkristallisieren von Seignettesalz erhalten, konnte aber später nicht wieder dargestellt werden. Große, glasklare Kristalle, Schmp. 60°. Beim Abkühlen der Schmelze auf 45° scheidet sich 1) aus. VAN LEE[illegible] *[illegible]hysik. Chem.* **23**, (1897) 54).

b) *Saures.* $NaH_5C_4O_6,H_2O$. [illegible] beim Erkalten der mit 1/2 T. Weinsäure ver[illegible] [illegible]s an. Wasserhelle Säulen de[illegible] [illegible] gerade rhombische Sä[illegible] [illegible]ind

schief abgestumpft, so daß die gebildete unregelmäßig 6seitige Säule 2 Seitenkanten von 140°, 2 von 120° 30′ und 2 von 101° zeigt [diese Winkelgrößen sind nicht genau]; außerdem 2 kleine Flächen y die mit p einen Winkel von 110° bilden, und 2 Flächen i, die mit p einen Winkel von 120° bilden. HABERLE. Nach PASTEUR sind es gerade rhombische Säulen, in entgegengesetzter Richtung zugeschärft. Nach BERNHARDI sind es 12seitige Säulen. Schmeckt sehr sauer; lösl. in 9 (12, VOGEL) T. k., in 1.8 T. siedendem W., nicht in abs. Alkohol. BUCHOLZ (*Gehl. A.* 5, 520). — Drehungsvermögen: THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, 85). $[\varrho]_D = 23.95$; $[M]_D = 41.19$. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1076).

			DUMAS u. PIRIA.				BUCHOLZ.
$0.5Na_2O$	31.2	16.40		$0.5Na_2O$	31.2	16.40	17.5
4C	48	25.24	24.81	$C_4H_5O_{5.5}$	141	74.14	
7H	7	3.68	3.99				
6.5O	104	54.68		H_2O	18	9.46	15.1
$NaHC_4H_4O_6,H_2O$	190.2	100.00			190.2	100.00	

Verliert bei 108° im Luftstrom 9.5% Wasser. DUMAS u. PIRIA.

β) *Traubensaures.* — Durch Lösen gleicher Moleküle Traubensäure und neutralen traubensauren Natriums. Beim Fällen der kochenden Lsg. mit A. feines Kristallpulver, beim Erkalten der wssr. Lsg. kleine, sehr regelmäßige, durchsichtige, farblose Kristalle des zwei- und eingliedrigen Systems mit sehr glänzenden Flächen. Schmeckt sauer, nicht unangenehm, rötet Lakmus, verändert sich nicht an der Luft, verliert bei 100° das Kristallwasser; in A. unl., bei 19° in 11.3 T. W., beim Kochen viel leichter lösl. FRESENIUS (*Ann.* **41**, (1842) 8).

		FRESENIUS.
Na_2O	16.36	16.28
$2H_4C_4O_5$	69.52	69.17
$3H_2O$	14.12	14.55
$2[NaH_5C_4O_6,H_2O]$	100.00	100.00

K. *Weinsaures Natrium-Ammonium.* a) *Traubensaures.* $Na(NH_4)H_4C_4O_6,H_2O$. — Man übersättigt saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und läßt über Kalk verdunsten. Große, harte, farblose, durchsichtige, sehr gut ausgebildete Kristalle, vierseitige Platten des ein- und zweigliedrigen Systems. FRESENIUS (*Ann.* **41**, (1842) 9); auch MITSCHERLICH (*Compt. rend.* **19**, 719); PASTEUR. a : b : c = 1.4813 : 1 : 0.4932. $\gamma = 94°24'$. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, (1886) 229). Flächenbezeichnung vgl. Seignettesalz (S. 471). Beobachtet auch $\frac{5}{2}p = \frac{5}{2}a : b ; \infty c$ und $q\frac{5}{2} = b : \frac{5}{2}c : \infty a$. Gemessen: p : a = 140°6′; p : b = 129°50′; $p_2 : p^2$ an a = 134°48′; p^2 : a = 157°15′; p^2 : b = 112°40′; p : p = 162°50′; ²p : b = 149°18′; q : c = 156°30′; q : b = 113°30′; q : q^2 = 162°47′; r : c = 152°30′; r : a = 117°30′; o : p = 124°10′; o : c = 145°50′; o : q = 154°45′; v : c = 131°44′; v : p = 138°18′. RAMMELSBERG (*Pogg.* **96**, (1855) 37). — Spez. Gew. 1.740; Mol. Vol. 118.9. WYROUBOFF. — Verwittert an der Luft, schneller bei gelindem Erwärmen unter Verlust von Wasser und Ammoniak. In Wasser sehr leicht löslich, die Lösung wird beim Kochen sauer. FRESENIUS. — Aus der Gefrierpunktserniedrigung kann gefolgert werden, daß das Salz in Lsg. vollständig in d- und l-Tartrat zerfällt. RAOULT (*Z. physik. Chem.* **1**, 188).

		FRESENIUS.
Na_2O	15.01	15.08
$(NH_4)_2O$	12.55	12.32
$2C_4H_4O_5$	63.80	62.66
$2H_2O$	8.64	9.94
$NaNH_4H_4C_4O_6,H_2O$	100.00	100.00

b) *d- und l-weinsaures Natrium-Ammonium.* $NaNH_4C_4H_4O_6,4H_2O$. — Wird aus einer übersättigten Lsg. des traubensauren Salzes durch Einbringen eines aktiven Kristalls ausgeschieden. GERNEZ (*J. B.* **1866**, 404). Spaltet sich bei 59° in Natriumtartrat und Ammoniumtartrat. VAN LEEUWEN (*Z. physik. Chem.* **23**, 48). Aus einer Lsg. gleicher Mengen d- und l-Tartrat in konz. wssr. Glukoselsg. kristallisiert unter 27° hauptsächlich das d-Tartrat. KIPPING

n. POPE (*Proc. Chem. Soc.* Nr. 193). — Kristallisiert analog dem Seignettesalz. Beobachtete Flächen und Bezeichnung derselben vgl. daselbst (S. 471). a : b : c = 0.82336 : 1 : 0.42002. Gemessen: Kantenwinkel von o : 2A = 138°58'; 2B = 129°36'; 2C = 66°56'; von v : 2A = 147°14'; 2B = 93°32'; 2C = 95°40'. p : b = *129°28'; $p^2 : p^2$ an a = 135°0'; p^2 : b = 112°45'; p : p^2 = 162°37'; ^2p : b = 148°50'; q : c = 157°12'; q : b = 112°50'; q^2 : c = 139°30'; q^2 : b = 130°22'; q : q^2 = 162°30'; o : c = *146°32'; o : p = 123°25'; o : q = 155°0'; v : c = 132°20'; v : p^2 = 137°54'. Berechnet: p : p an a = 101°4'; p : a = 140°32'; p^2 : a = 157°38'; ^2p : ^2p an a = 62°32'; ^2p : a = 121°16'; p : ^2p = 160°44'; $p^2 : p^2$ = 143°38'; q : q an c = 134°26'; $q^2 : q^2$ an c = 99°56'; r : r an c = 125°56'; r : c = 152°58'; r : a = 117°2'; p : q = 104°15'; p : r = 110°32'; q : r = 145°12'; o : a = 115°12'; o : b = 110°31'; o : r = 159°29'; v : a = 133°14'; v : b = 106°23'; v : q = 136°46'; v : o = 161°58'. RAMMELSBERG (*Pogg.* **96**, (1855) 35); auch PASTEUR (*J. B.* **1849**, 309). Spez. Gew. bei Mittelwärme 1.587 SCHIFF; 1.58 MITSCHERLICH (*Pogg.* **57**, 484; *Ann.* **44**, 288). Bei 0° lösen 100 T. W. 21.2 T. des kristallisierten Salzes. PASTEUR. — $[\varrho]_D = 32.65$, $[M]_D = 61.71$. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1076). Die festen Kristalle drehen um 15.5°. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, 156).

L. *Verbindungen des Natriums mit Weinsäure und Borsäure.* a) *Monoborweinsaures Natrium.* α) *Neutrales.* $Na_2C_4H_3O_6(BO)$. — Analog der entspr. K-Verbindung (vgl. S. 176). DUVE (*Viertelj. prakt. Pharm.* **18**, (1869) 345).

β) *Saures.* $NaHC_4H_3O_6(BO)$. — DUVE.

b) *Diborweinsaures Natrium. Neutrales.* $Na_2C_4H_2O_6(BO)$. — Analog dem entspr. Kaliumsalz. (S. 177.) DUVE.

Dies sind nach den zuverlässigen Angaben von DUVE die einzigen wohldefinierten Verbindungen dieser Art. Von älteren Angaben sei noch folgendes erwähnt: Dampft man eine Lsg. von Natriumhydrotartrat, bereitet aus 151.48 T. Weinsäure (1 Mol.) mit 61.8 T. kristallisierter Borsäure, (1 Mol.), ein, so hinterbleiben beim Trocknen über 100° 199 T. eines Salzes, das aus wssr. Lsg. durch Mineralsäuren, nicht, durch Weinsäure, nach längerer Zeit als Natriumhydrotartrat gefällt wird. DUFLOS (*Schw.* **64**, 333). Mit Borax bildet Natriumhydrotartrat ein gummiartiges, amorphes, zerfließliches Salz. VOGEL (*J. Pharm.* **3**, 1).

M. *Cyannatrium.* NaCN. a) *Wasserfrei.* — Darstellbar nach den Methoden zur Gewinnung von KCN (S. 177). Besonders hingewiesen sei auf Methode 13. Bei Methode 5. muß man etwas stärker als auf Rotglut erhitzen, bei Methode 6. nimmt man auf 10 T. Berlinerblau 10 T. trockenes Na_2CO_3 und zieht die geglühte M. mit sd. A. aus, aus welchem das NaCN kristallisiert. F. und E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* **4**, 94). — Erhitzt man Natriumacetat zusammen mit $NaNO_2$, so erfolgt heftige Explosion; die Reaktion kann durch Beigabe von Na_2CO_3 gemäßigt werden und verläuft dann unter lebhaftem Aufglimmen zu 25 % nach: $CH_3CO_2Na + NaNO_2 = NaHCO_3 + NaCN + H_2O$. Es entweichen dabei Ströme von HCN. KERP (*Ber.* **30**, (1897) 610). — Ueber Bildung von NaCN durch Glühen von Na_2CO_3 mit Eisen an der Luft, TÄUBER (*Ber.* **32**, (1899) 3150), vgl. die Patente von ADLER S. 180. — Durch Einleiten von HCN in alkoholisches NaOH erhält man NaCN in wasserfreien weißen Flocken; nach dem Absaugen weißes Kristallpulver. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 484). Die durch Mischen von wssr. NaOH mit HCN dargestellte Lsg. gibt beim Verdampfen zuerst Kristalle und gerinnt dann zu einer Salzmasse. ITTNER (*Beiträge zur Geschichte der Blausäure, Freiburg u. Konstanz*, 1809). —

Ueber Hydrolyse von NaCN, WALKER (*Z. physik. Chem.* **32**, (1900) 137). Bildungs- und Lösungswärme aus Na + CN = 60.10 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, (1880) 79). Bildungswärme aus Na + CN(gasf.) = 60.40 Kal., aus Na + C + N = 23.100 Kal. JOANNIS. — NaOH(Lsg.) + HCN(Lsg.) . . . + 2.90 Kal. BERTHELOT. Lösungswärme von NaCN bei 9° = — 0.50 Kal., von $NaCN,{}^1/_2H_2O$ = — 1.01 Kal., von $NaCN,2H_2O$ = 4.41 Kal. Bildungswä[illegible] NaCN + $^1/_2H_2O$(flüss.) = $NaCN,{}^1/_2H_2O$ + 0.51 Kal.; desgl. + $2H_2$[illegible] 3.91 Kal. JOANNIS.

		JOANNIS.
CN	53.07	52.89
Na	46.93	46.82
NaCN	100.00	99.71

b) *Mit 0.5 Mol. H_2O.* — Durch Umkristallisieren von a) aus 85grädigem Alkohol oder durch Stehenlassen einer Lsg. von a) in 75grädigem A. über Aetzkalk. JOANNIS.

		JOANNIS.
CN	44.81	44.55
Na	39.65	40.14
$0.5H_2O$	15.53	15.31
$NaCN,0.5H_2O$	100.00	100.00

c) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Umkristallisieren von a) aus heißem 75grädigem A. Dünne Blättchen; verliert im Vakuum alles Wasser. JOANNIS.

		JOANNIS.
CN	30.58	30.56
Na	27.06	26.82
$2H_2O$	42.36	41.90
$NaCN,2H_2O$	100.00	99.28

N. *Natriumcyanamid.* α) $CN.NNa_2$. — 1. Beim Ueberleiten von trockenem CO_2 über erwärmtes $NaNH_2$. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann.* **108**, 88). — 2. Vgl. Bildungsweise 13. bei KCN, S. 180. Weiß, lösl. in W. — Vgl. auch DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 77).

β) CN.NNaH. — Aus Cyanamid und Natriumalkoholat; feines hygroskopisches Kristallpulver.

O. *Sulfokohlensaures Natrium.* Na_2CS_3 — Man digeriert eine wssr. Lsg. von Na_2S mit CS_2 bei 30° in verschlossenen Gefäßen einige Tage und dampft die Lsg. ab. BERZELIUS. HUSEMANN (*Ann.* **123**, 67) sättigt Natronlauge zur Hälfte mit H_2S, vermischt mit CS_2 und hierauf mit viel A. oder Aetheralkohol, wobei sich die Verbindung als rotes Oel abscheidet, welche man isoliert und vom beigemengten CS_2 durch Erwärmen befreit. — Natriumamalgam verbindet sich unter Wasser, besonders bei Gegenwart von Pt, mit CS_2. Das CS_2 färbt sich hierbei unter entweichen von CO_2 und H gelb. TAYLOR (*Chem. N.* **45**, (1882) 125). — Braungelbes, erst bei stärkerer Konz. der wssr. Lsg. kristallisierendes Salz von kühlend pfefferartigem und hepatischem Geschmack. Zersetzt sich, wenn es nach völligem Austrocknen bei Luftabschluß geglüht wird, unter Schmelzen in ein Gemenge von Kohle und Na_2S_3 (S. 312). Wird an der Luft feucht. Löst sich leicht in W. und A. BERZELIUS.

P. *Natriumkohlensesquisulfid.* $Na_2C_2S_3$. — *Bildung* vgl. Bd. I, 2. — Wird auch aus der Baryumverbindung mit Na_2CO_3 erhalten. — Braunrote, hygroskopische, durch längeres Stehen an der Luft leicht zersetzbare Masse. O. LÖW (*Zeitschr. Chem.* [2] 2, 174; *J. B.* **1866**, 119).

Q. *Schwefligsaures Natrium mit kohlensaurem Natrium.* a) *Mischkristalle mit 7 Mol. H_2O.* — Dieselben zeigen Isodimorphie mit den Komponenten, indem sie entweder rhombisch wie das Karbonat, oder monosymmetrisch wie das Sulfit sind. TRAUBE (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 143). —

α) $(1Na_2CO_3,7H_2O),0.067(Na_2SO_3,7H_2O)$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 0.165 Mol. Na_2SO_3. Spez. Gew. 1.521. Rhombisch. a : b : c = 0.73782 : 1 : 0.35565. Beobachtete Formen: (010), (100), (111), (021), (230). Dünntafelig nach (010). Gemessen: (021) : (0$\bar{2}$1) = 71°54'; (111) : ($\bar{1}$11) = 36°12'; (010) : (021) = 54°6'.

β) $1(Na_2CO_3,7H_2O),0.454(Na_2SO_3,7H_2O)$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 0.206 Mol. Na_2SO_3. Spez. Gew. 1.531. Kristalle wie α) werden ungemein rasch trübe. a : b : c = 0.78057 : 1 : 0.36370. Gemessen: (010) : (021) = 53°58'; (010) : (230) = 30°30'.

γ) $1(Na_2CO_3,7H_2O),0.5(Na_2CO_3,7H_2O)$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 0.240 Mol. Na_2SO_3. Spez. Gew. 1.550. Monosymmetrisch. Beobachtete Formen: (001), (255), (230), (100); in der Achsenrichtung stark ausgedehnt. Verwittert äußerst rasch. Gemessen: (255) : (001) = 115° appr. (230) : (2$\bar{3}$0) = 66° approximativ.

δ) $1(Na_2CO_3,7H_2O),2(Na_2SO_3,7H_2O)$. — 1. Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 1.033 Mol. Na_2SO_3. TRAUBE. — 2. Man löst 7 T. kristalli-

siertes Na_2SO_3 und 4 T. krist. Na_2CO_3 in 12 T. W. und verdampft die Lsg., ev. im Vakuum, bis sich eine schwache Haut an der Oberfläche bildet. PRENTICE (*D. R.-P.* 81667 (1895). Auch JOHNSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 271). Spez. Gew. 1.556. Zeigt die Form des Natriumsulfits mit 7 Mol. H_2O. Beobachtete Flächen: (001), (100), (255), (233), (101). Dicktafelig nach (001). a : b : c = 1.08953 : 1 : 0.75275. $\beta = 92°88'$. Gemessen: (110) : ($\bar{1}$10) = 64°10'; (001) : (101) = 35°32'; (001) : (100) = 87°12'. TRAUBE. In h. W. bedeutend leichter lösl. als in k., verliert bei 100° das gesamte Kristallwasser, ev. unter schwacher Oxydation. — Bei 60° erhält man nadelförmige Kristalle, die an der Luft nicht verwittern. PRENTICE.

ε) $1(Na_2CO_3,7H_2O),4(Na_2SO_3,7H_2O)$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 2.413 Mol. Na_2SO_3. Spez. Gew. 1.558. Kristalle wie δ) a : b : c = 1.08560 : 1 : 0.76230. $\beta = 92°50'$. TRAUBE (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 143).

	α	TRAUBE	β	TRAUBE	γ	TRAUBE	δ	TRAUBE	ε	TRAUBE.
SO_2	1.72	1.75	8.40	8.49	9.28	8.94	17.38	16.50	20.64	20.38
CO_2	17.68	17.60	12.70	12.42	12.07	11.98	5.99	6.58	3.56	3.66
Na_2O	26.58	26 53	26.02	26.09	25.92	25.98	25.27	25.36	25.00	25.03
H_2O	54.02	54.03	52.88	52.99	52.73	52 79	51.36	51.56	50.80	50.83
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.69	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Mischkristalle mit 10 Mol. H_2O.* — Isodimorph mit den Komponenten.

α) $1(Na_2CO_3,10H_2O),0.133(Na_2SO_3,10H_2O)$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 0.206 Mol. Na_2SO_3. — Spez. Gew. 1.501. Form des $Na_2CO_3,10H_2O$, S. 442. Beobachtete Formen: (010), ($\bar{1}$11), (110). Dicktafelig nach (010). Gemessen: ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 76°52'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 80°20'.

β) $1(Na_2CO_3,10H_2O),0.182(Na_2SO_3,10H_2O)$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 0.437 Mol. Na_2SO_3. Spez. Gew. 1.5025. Kristalle wie α) Gemessen: ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 76°50'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 80°20'.

Aus einer Lsg. von 1 Mol. Na_2CO_3 und 0.875 Mol. Na_2SO_3 wurden bei 20° keine Kristalle mit 10 Mol. H_2O erhalten. TRAUBE (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 144).

	α	TRAUBE	β	TRAUBE
SO_2	2.60	2.61	3.40	3.20
CO_2	13.43	14.61	12.87	13.01
Na_2O	21.75	21.53	21.48	21.46
H_2O	62.22	62.25	62.25	62.33
	100.00	100.00	100.00	100.00

R. *Phosphorkohlenstoffnatrium.* NaCP. (Analogon zu NaCN). — Man leitet unter Erhitzen über in einer H-Atmosphäre befindliches metallisches Natrium PH_3, wobei sich das Na in eine schwarze M. verwandelt, etwa nach: $Na + PH_3 = H + PH_2Na$. Darauf leitet man ohne abzukühlen eine Stunde lang CO über die schwarze M. Die angewandten Gase müssen sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet sein. Reaktion mutmaßlich: $NaPH_2 + CO = NaPC + H_2$. Die entstandene M., welche sich teilweise an der Luft entzündet, wird 12 Stunden lang in dem Darstellungsgefäß zur Reinigung mit wasserfreiem A. stehen gelassen, welcher dabei tiefrote Farbe annimmt. Der Rückstand ist sehr unbeständig, zerfällt an der Luft, und zersetzt sich mit W. unter Bildung von NaOH, PH_3 und Ameisensäure. SHOBER u. SPANUTIUS (*Americ. Chem. J.* **16**, (1894) 229).

S. *Karbonophosphorsaures Natrium.* $Na_2HPO_4,CO_2,NaHCO_3$. — Entsteht bei Einwirkung von CO_2 unter Druck auf eine Lsg. von Na_3PO_4. Existiert nur in Lsg., dissoziiert an der Luft. BARILLÉ (*Compt. rend.* **137**, (1903), 566).

T. *Schwefelcyannatrium. Rhodannatrium.* NaCNS. — Durch Verdunsten einer Lsg. von HCNS, die mit NaOH neutralisiert ist. MEITZENDORFF

(*Pogg.* **56**, 63). — 2. Durch Erhitzen von 1 T. Blutlaugensalz mit 3.5 T. wasserfreiem $Na_2S_2O_3$ in einer Porzellanschale bis zur Zersetzung und Auskochen der M. mit Alkohol. FROEHDE (*Pogg.* **119**, (1863) 317). — 3. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Na_2CO_3. CIOCI (*Z. anorg. Chem.* **19**, 308). — Findet sich in der Rohsodalauge. NIETZKI (*Arch. Pharm.* **209**, (1876) 41). — Bei langsamem Verdunsten rhombische Tafeln, aus A. besser kristallisierend als aus W. MEITZENDORFF. Zerfließlich, PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Ann. Phil.* **13**, 356). Zeigt bei starkem Erhitzen an der Luft zuweilen ein Erglühen. Sll. in W. und Alkohol. MEITZENDORFF. — Neutralisationswärme HCNS(Lsg.) + NaOH(Lsg.) = 14.12 Kal. Bildungswärme Na + CN(gasf.) + S = NaCNS(Lsg.) + 77.10 Kal. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 540).

			MEITZENDORFF.
C	12	14.78	
N	14	17.24	
Na	23.2	28.57	27.81
S	32	39.41	
NaCNS	81.2	100.00	

Die Kristalle erhielten noch Feuchtigkeit. MEITZENDORFF.

U. *Selencyannatrium.* NaCNSe. — Durch Neutralisation der freien Säure mit NaOH. Kleine, in W. sll. Blättchen von alkalischer Reaktion. CROOKES (*Chem. Soc. Qu. J.* **4**, 12; *Ann.* **73**, 177).

Natrium und Kalium.

A. *Kalium-Natrium.* — Beide Metalle vereinigen sich leicht zu Legierungen. Aus folgenden Reaktionswärmen der Legierungen mit W. schließt JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [6], **12**, 358), daß nur eine wirkliche Verbindung — K_2Na — existiert:

Zusammensetzung d. Legierung:	KNa_2	KNa	K_2Na	K_3Na
Reaktionsw. pro Verb-Gew. in Kal.:	44.50	44.06	43.81	44.40.

Im Gegensatz dazu finden KURNAKOW u. PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* **30**, (1902), 109) durch Bestimmung der Schmelzpunktkurve der K-Na-Legierungen außer dem eutektischen Punkt bei —12.5°, der dem Verhältnis 2K : 1Na entspricht, noch einen weiteren Uebergangspunkt bei 6.88° entspr. 2K : 3Na.

Man erhitzt ein Gemisch von Kalium mit NaOH oder von Natrium mit KOH auf 200 bis 300° und läßt den Bodensatz, der sich über der Alkalihydroxydschicht befindet, erkalten. Man kann den Kaliumgehalt je nach den angewandten Mengen zwischen 0 und 80% variieren. JAUBERT, (*D. R.-P.* 122544). — Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf K_2CO_3 oder Kaliumacetat erhält man durch unvollständige Umsetzung Kaliumnatriumlegierungen. WILLIAMS (*Chem. N.* **3**, (1861) 21); WANKLYN (*Chem. N.* **3**, (1861) 66). Mengt man bei der Herstellung des Natriums aus Tartrat (vgl. S. 4 u. 275) etwas Kaliumtartrat bei, so destilliert zuerst Kalium, und es hinterbleibt ein Rückstand, welcher 5 bis 6% Kalium enthält und viel energischer wirkt als Natrium allein z. B. sich schon beim Einwerfen in W. entzündet. WARREN (*Chem. N.* **64**, 239). — Eine bei 6° flüssige Legierung kann man durch Zusammenpressen der beiden blanken Metalle in der Kälte erhalten. HALLOCK (*Chem. N.* **63**, 17; *Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 379). Schneller erhält man sie, wenn man das nach ROSENFELD (s. S. 276) gereinigte Natrium unter Petroleum, welches 10% Amylalkohol enthält, mit Kalium abreibt. ROSENFELD.

Die Legierungen sind bei einem Gehalt von 0.33 bis zu 10 T. K auf 1 T. Na noch bei 0° flüssig, bei zu viel Na spröde und kristallinisch. — Die Legierung von 1 T. Na mit 10 T. K schwimmt nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD auf Steinöl, nach BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* 1, 303) nicht. — Die durch Erhitzen von 10 T. Na mit 16 K unter Steinöl erhaltene Legierung ist flüssig, quecksilberähnlich und wird bei 8° breiartig, bei stärkerem Abkühlen fest. R. WAGNER (*J. prakt. Chem.* 55, 489; *J. B.* **1852**, 357). — In allen diesen Legierungen oxydiert sich das K schneller als das Na. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. S. auch Darstell. des Natriums (S. 275). — Die Legierungen KNa_2 und KNa sind bei gewöhnlicher Temp. flüssig, schwimmen auf schwerem Petroleum, sind sehr leicht oxydierbar und wirken in vielen Fällen, wo Natrium wirkungslos ist. JAUBERT. — Die Legierung aus 23 T. Na und 39 T. K. besitzt folgende Eigenschaften: Schmp. 4.5°. Spez. Gew. bei 0° 0.8993, beim Schmp. 0.8905, Volum von 1 g bei 0° 1.1120 oder 1.1185 ccm, flüssig 1.1229 ccm. Ausdehnungskoeffizient der geschmolzenen Legierung 0.0002861. HAGEN (*Wiedem. Ann.* [2] 19, 436. — Trockener Sauerstoff wird von der flüssigen Legierung weder bei Atmosphärendruck noch bei geringerem Druck absorbiert; bei Rotglut tritt heftige Reaktion ein. JOHNSON (*Chem. N.* 69, 20). — Flüssige Kalium-Natriumlegierung bildet mit CS_2 ein gelbbraunes, explosives Pulver, vielleicht KCS. THORPE (*J. Chem. Soc.* 55, 220).

B. *Schwefligsaures Kalium-Natrium.* Ein Kalium-Natriumsulfit wird neben Kaliumnatriumsulfid bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf $K_2S_2O_3$, oder (bei nicht zu viel Natriumamalgam neben unterschwefligs. Salz) auf $K_2S_3O_6$ erhalten. W. SPRING (*Ber.* 7, 1161). Doch fehlen nähere Angaben über die Zusammensetzung.

a) $KNaSO_3$. α) *Wasserfrei.* — Durch Versetzen einer Lsg. von $NaHSO_3$ oder $KHSO_3$ mit KOH resp. NaOH. Kristallisiert über H_2SO_4 bei Sommertemp. in ziemlich großen, wenig durchsichtigen unscharfen Kristallen, zuweilen in der Flüssigkeit zu gelblichen, fettglänzenden, kleinen Schuppen zerdrückbar. BARTH (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 176). — 2. Man fügt zu einer Lsg. von $NaHSO_3$ die berechnete Menge KOH und läßt kristallisieren. Da bei der unvermeidlichen Oxydation hauptsächlich das $KHSO_3$ angegriffen wird, so erhält man als ersten Anschuß ein Gemenge von $Na_2SO_3,7H_2O$ und dem Doppelsulfit, als zweiten das fast reine Doppelsalz, als dritten K_2SO_4. Die Kristalle gleichen vollständig denen der wasserfreien Sulfite. — Lösungswärme bei 18° —1.19 Kal. Bildungswärme $Na_2SO_{3\,Lsg.} + K_2SO_{3\,Lsg.} = 2NaKSO_{3\,Lsg.} +$ 3.76 Kal. HARTOG (*Compt. rend.* **109**, (1889) 181).

		BARTH.
K,Na	43.72	43.24
SO_3	56.28	55.25
$KNaSO_3$	100.00	98.49

		HARTOG.	
K_2O	33.14	32.54	32.95
Na_2O	21.83	22.27	22.14
SO_2	45.03	44.60	44.60
$2KNaSO_3$	100.00	99.41	99.69

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Aus einer konz. Lsg. von $NaKSO_3$, erhalten durch genaues Neutralisieren von $NaHSO_3$ mit der äq. Menge K_2CO_3 und Verdunsten über H_2SO_4. SCHWICKER (*Ber.* 22, (1889) 1730). — 2. Aus $KHSO_3$ und der berechneten Menge NaOH in der Winterkälte. BARTH. Kleine, gelbe, undeutliche Kristalle. SCHWICKER. Kleine, gelbliche, harte Säulen. BARTH.

	Mit 1 Mol. H_2O.	SCHWICKER.		BARTH.	
NaKO	48.76	48.74	KNa	38.81	38.92
SO_2	40.00	40.41	SO_3	49.95	50.07
H_2O	11.24	10.85 (Diff.)	H_2O	11.24	11.01(Diff.)
$NaKSO_3,H_2O$	100.00	100.00		100.00	100.00

γ) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man fügt die berechnete Menge von Karbonat des einen Metalls zu der Lsg. des sauren Sulfits des anderen Metalls und fällt die konzentrierte Lsg. mit A., besser mit Ae. RÖHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 251). So erhielt BARTH die wasserfreie Verbindung. — 2. Aus $NaHSO_3$ und KOH und Verdunsten über H_2SO_4. BARTH. Beim Fällen mit Alkohol entsteht nach BARTH die Verbindung α). — 3. Durch Sättigen einer konz. Lsg. von $KHSO_3$ mit der entsprechenden Menge Na_2CO_3 und Verdunsten über H_2SO_4. SCHWICKER. — Glänzende, feine Kriställchen, schmecken stark schweflig, verhalten sich bei Glühen wie die neutralen Alkalisalze. RÖHRIG. Kleine nadelförmige Kristalle, BARTH, gelbliche harte Kristalle, SCHWICKER.

Nach SCHWICKER soll Salz β) beim Erhitzen im Rohr mit Aethyljodid auf 140° eine additionelle Verbindung von äthylsulfosaurem Kalium und NaJ geben, — $4C_2H_5SO_2OK,NaJ$, aus h. A. weiße Nadeln, — Salz γ) umgekehrt $4C_2H_5SO_2ONa,KJ$. (Vgl. auch Natriumkaliumthiosulfat). Daraus soll auf eine Isomerie der beiden Salze geschlossen werden, derart, daß in dem ersteren das Na, in dem zweiten das K direkt an Schwefel gebunden ist; doch hält SCHWICKER selbst sein experimentelles Material für zweifelhaft. FRAPS (*Americ. Chem. J.* **23**, (1900) 202), konnte bei zahlreichen, sorgfältigen Versuchen eine Verschiedenheit der Kaliumnatriumsulfite in ihrem Verhalten gegen Aethyljodid nicht konstatieren und hält daher eine Isomerie derselben für nicht nachgewiesen. BARTH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176) fand die Resultate SCHWICKER's nicht, oder wenigstens nicht einwandsfrei bestätigt. KJ resp. NaJ vermag sich mit äthylsulfonsaurem Natrium resp. Kalium umzusetzen, so daß jedesmal beide Salze entstehen und das Vorherrschen des einen oder anderen von den Löslichkeitsverhältnissen stark beeinflußt sein muß. Ebenso sind beide Doppelsalze, $NaSO_3K$ und KSO_3Na, in Lsg. vollständig in 3 Ionen zerfallen und aus den Lösungen kristallisieren, je nach der Temp., verschiedene Kombinationen z. B. in starker Kälte reines $Na_2SO_3,7H_2O$. In den festen Salzen ist allerdings die Isomerie vielleicht vorhanden.

Leitfähigkeit:

v	0.25	0.5	1	2	4	8	16	32
μ	37.6	51.0	61.8	70.1	77.9	85.3	92.4	99.1
v	16	32	64	128	256	512	1024	
μ	91.9	98.3	104.1	109.2	113.6	116.3	117.7	BARTH.

			RÖHRIG.	SCHWICKER.
KNaO	78.2	43.82	43.76	43.48
SO_2	64.1	35.95	35.97	36.14
$2H_2O$	36	20.22	20.27	20.38
$KNaSO_3,2H_2O$	178.3	99.99	100.00	100.00

b) *Saures.* α) $KNa_2H(SO_3)_2,4H_2O$. — 1. Aus Lsgg. gleicher Mol. $KNaSO_3$ mit $NaHSO_3$. — 2. Aus Lsgg. von 2 Mol. $NaHSO_3$ und 1/2 Mol. K_2CO_3 beim Einengen und Erkalten. — 3. Durch Einleiten von SO_2 in die heiße Lsg. von $KNaSO_3$ bis der Geruch wahrnehmbar ist. SCHWICKER. — 4. Durch Sättigen von 2 Aeq. Na_2CO_3 in wssr. Lsg. mit SO_2 und Zusatz von 1 Aeq. K_2CO_3, Erwärmen und Verdunsten der Lsg. HARTOG. — Gut ausgebildete, große, verwachsene, weiße Kristalltafeln. SCHWICKER. Schöne, aber abgerundete Kristalle. HARTOG. Verliert erst bei längerem Stehen SO_2, wird in geschlossenen Gefäßen feucht, gibt beim Erhitzen SO_2 ab. Ll. in W. mit saurer Reaktion; 100 Tl. W. lösen bei 15° 69 T. des Salzes. Verbindet sich mit Aceton. SCHWICKER. Kann nicht ohne Zersetzung entwässert werden. Verliert auf 90° im trockenen N-Strom erhitzt kein Kristallwasser; erleidet bei 100 bis 110° einen Verlust von 26.65% unter Entwicklung von SO_2. HARTOG. Lösungswärme in 50 T. W. bei 8° —30.39 Kal. $2[Na_2O,2SO_2]_{Lsg.} + K_2O_{Lsg.} = K_2O \cdot 2Na_2O.\ 4SO_{3\,Lsg.} + 16.81$ Kal.; $2Na_2SO_{3(krist.)} + K_2S_2O_{5\,(krist.)} + 9H_2O_{(flüss.)} = 2Na_2O,K_2O,4SO_2,9H_2O + 25.88$ Kal. HARTOG.

		HARTOG.
$2Na_2O$	19.50	19.13
K_2O	14.81	15.26
$4SO_2$	40.24	39.97
$9H_2O$	25.45	
$2Na_2O,K_2O,4SO_2,9H_2O$	100.00	

SCHWICKER fand 26.57 Na_2K, 50.23 SO_3, Rechn. 26.73 Na_2K, 50.50 SO_3.

β) $K_2NaH(SO_3)_2,3H_2O$. — Kristallisiert nach einigen Tagen aus einer konz. Lsg. von $NaKSO_3$, welche mit der äquivalenten Menge $KHSO_3$ versetzt ist. Glänzende, wasserhelle Prismen. Gleicht im Verhalten dem Salze α). SCHWICKER.

	Berechnet.	SCHWICKER. Gefunden.
K_2Na	31.96	32.04
SO_3	50.63	50.68

C. *Schwefelsaures Kalium-Natrium.* — *Glaserit*, wenn der Formel $3K_2SO_4,Na_2SO_4$ entsprechend. — Das Gemisch gleicher Moleküle der beiden Salze schmilzt viel leichter als Kaliumsulfat; 2 Mol. Na_2SO_4 schmelzen mit 3 Mol. K_2SO_4 schwierig zusammen. Die erkaltete M. ist glasartig, amorph, rissig, besonders bei 2 : 3 Mol. stark bröckelnd; ihre Lsg. in h. W., und ebenso die Lsg. der durch Zusammenschmelzen von K_2SO_4 mit NaCl erhaltenen M., liefert beim Erkalten unter Phosphoreszieren Kristalle von $3K_2SO_4$, Na_2SO_4. H. ROSE (*Pogg.* **52**, 452). Das Doppelsalz wird bei Verarbeitung von Kelp gewonnen und findet sich als *plate sulfate* im Handel Englands. FR. PENNY (*Phil. Mag.* [4] **10**, 401; *J. pr. Chem.* **67**, 216; *J. B.* **1855**, 332). — Wird ferner nach dem Verfahren von DUPRÉ (*D. R.-P.* 68572) gewonnen, vgl. K_2SO_4 (S. 49). — Glaserit (vgl. oben) kristallisiert aus Lsgg., die Na_2SO_4 und K_2SO_4 bis zum Verhältnis 1 : 2 enthalten. GOSSNER (*Z. Krist.* **39**, 155).

Sechsseitige Tafeln des hexagonalen Systems mit abgestumpften Endkanten. Sie sind, da Zwillinge mit gemeinschaftlichem 0P auftreten, als Kombinationen von R, —R, ∞P, ∞P2 und 0P aufzufassen. — 0P : R oder: —R = 123°42 bis 44′. Die Winkel dieses Salzes weichen von denen des rhombischen Kaliumsulfats (S. 50) nicht mehr ab, als die analogen Kanten an letzterem unter einander; MITSCHERLICH's hexagonales Kaliumsulfat (S. 50) ist mit aller Wahrscheinlichkeit für dieses natriumhaltige Salz zu halten. Spaltbar nach 0P. SCACCHI. Nach mehrfacher Prüfung optisch einachsig. Pseudosymmetrisch, geht durch Erhöhung der Temperatur in die höher symmetrische Form über. GOSSNER.

Aus der Ermittelung der Dichte der Lsgg. u. a. m. geht hervor, daß der Glaserit nicht eine isomorphe Mischung (VAN'T HOFF), sondern ein Doppelsalz (RETGERS) ist. GOSSNER. Vgl. auch diesen Band S. 365 und Nachtrag unter Na_2SO_4.

Spez. Gew. des Salzes $3K_2SO_4,Na_2SO_4$ bei 15° 2.668, nach vorhergegangenem Schmelzen 2.671. Leichter schmelzbar als K_2SO_4. — Bei der Kristallisation dieses Salzes aus der Kelplauge, nicht beim Umkristallisieren, tritt unter 38° eine Lichterscheinung ein, am schönsten, wenn auf Kristalle, deren Mutterlauge vor einigen Stunden entfernt war, eine mäßig warme Lauge gegossen wird, oder wenn die aus der heißen Lauge unter Lichtentwicklung abgeschiedenen Kristalle mit kalter Lauge übergossen, mit einem Stabe zerdrückt, oder nach einander in heiße und kalte Lauge getaucht werden. PENNY. Lichtentwicklung bei der Kristallisation tritt nur ein, wenn beim Auskristallisieren das Salz $2K_2SO_4,Na_2SO_4$ entsteht. Vgl. auch unten. BANDROWSKI. Die Lichtentwicklung zeigt sich nie am (rhombischen) K_2SO_4, H. ROSE; das hexagonale Doppelsalz zeigt sie, wenn die Kristalle unter der Flüssigkeit aneinander oder mit einem harten Körper gerieben werden, wenn sie feucht oder trocken, doch frisch aus der Flüssigkeit genommen, in kochendes W. geworfen oder erhitzt werden, aber mehrere Tage aufbewahrte Kristalle haben diese Eigenschaft verloren. SCACCHI.

K_2SO_4 sowohl wie Na_2SO_4 löst sich in einer gesättigten Lsg. des anderen Salzes ohne Abscheidung. KARSTEN (*Philos. der Chem.* **1843**, 99). — 100 T. W. von 103.5° lösen 40.8 T. des Salzes $3K_2SO_4,Na_2SO_4$. PENNY. Rhombische Kristalle des Kaliumsulfats lösen sich in Flüssigkeiten, welche auf 2 T. K_2SO_4 1 T. oder mehr Na_2SO_4 enthalten, selbst wenn diese Lösungen für sich kristallisieren würden, und zwar um so rascher, je mehr Natriumsalz zugegen ist; andererseits lösen sich die hexagonalen Kristalle des Doppelsalzes in gesättigtem Kaliumsulfat oder in Lösungen, die auf 2 T. K_2SO_4 weniger als 1 T. Na_2SO_4 enthalten, um so schneller, je weniger Natriumsalz aufgelöst war. SCACCHI.

GLADSTONE (*Chem. Soc. Qu. J.* **6**, 106) erhielt durch Zusammenschmelzen von K_2SO_4 oder $KHSO_4$ mit NaCl oder Na_2SO_4, Lösen der Schmelze in W. und Kristallisierenlassen einer heißen Lsg. der gemischten Salze stets $5K_2SO_4$, Na_2SO_4 in sechsseitigen Prismen mit pyramidal abgestumpften Enden. Aus konz. Lsgg. von 1 Mol. Na_2SO_4 und 1 bis 2 Mol. K_2SO_4 erhielt BANDROWSKI (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 240) stets Kristalle der Zusammensetzung $2K_2SO_4,Na_2SO_4$. Aus Lösungen, welche auf 100 T. K_2SO_4 50 bis 200 Na_2SO_4 (3 : 2 und 3 : 8 Mol.), oder statt dessen 50 bis 200 Na_2CO_3, oder 75 NaCl, oder 100 $NaNO_3$ enthalten, werden bei 15 bis 28° hexagonale Kristalle von Kaliumnatriumsulfat erhalten, deren Gehalt an Na_2SO_4 von 15.3 bis zu 24.5% wechselt, SCACCHI, doch so, daß beide Salze stets in einfachen Molekularverhältnissen zu einander stehen. RAMMELSBERG. Lösungen mit 45.33 oder weniger Na_2SO_4 auf 100 T. K_2SO_4 liefern natriumfreie oder natriumarme rhombische Kristalle; auch aus natriumreicheren Lösungen werden diese erhalten, falls freie Säure zugegen ist und zugleich die Temp. über 28° steigt. SCACCHI (*Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch.* **17**, 35; *J. B.* **1865**, 3).

	Kristalle.		PENNY.
$3K_2O$	282.9	42.53	42.22
Na_2O	62	9.32	9.54
$4SO_3$	320.3	48.15	48.24
$3K_2SO_4,Na_2SO_4$	665.2	100.00	100.00

SCACCHI's Analysen vgl. oben. Da bei denselben das Verhältnis von K zu Na nur aus dem Schwefelsäuregehalt abgeleitet, nicht aber durch direkte Bestimmung des Kaliums ermittelt wurde, so hält RAMMELSBERG (*Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch.* **17**, 56; *J. B.* **1865**, 3), die Existenz so vieler verschiedener Salze für zweifelhaft. — Auch die Beobachtungen von SÉNARMONT (*Rammelsberg's neueste Forschung.* 34) und v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* **40**, 597; *J. B.* **1860**, 117; *J. prakt. Chem.* **83**, 356; *J. B.* **1861**, 170 ; J. MAHONY (*Chem. N.* **21**, 150; *J. B.* **1870**, 302) beziehen sich auf dieses Doppelsalz.

D. *Kaliumnatriumthiosulfat.* a) $SO_2\begin{cases}OK\\SNa\end{cases},2H_2O$. — **Man kocht eine Lsg.** des durch Sättigen einer konz. Lsg. von $KHSO_3$ mit Na_2CO_3 dargestellten Natriumkaliumsulfits, welche bis zur dauernd gelblichen Färbung mit $(NH_4)_2S_5$ versetzt ist, bis das NH_3 entwichen ist, filtriert vom Schwefel ab und konzentriert auf dem Wasserbade. Größere, tafelförmige, wasserhelle Kristalle. Schmp. cr. 57°. Spez. Gew. bei 15° 1.970. 100 T. W. lösen bei 15° 213.7 T. des Salzes. Die obige Konstitution wird daraus gefolgert, daß bei einstündigem Erhitzen der Lsg. am Rückflußkühler mit Aethylbromid Kaliumäthylthiosulfat, $KC_2H_5S_2O_3$, durch A. aus dem Eindampfrückstand ausziehbar, gebildet wird. SCHWICKER (*Ber.* **22** (1889) 1733).

b) $SO_2\begin{cases}ONa\\SK\end{cases}.2H_2O$. — Man verwandelt das durch Sättigen einer konz. Lsg. von $NaHSO_3$ mit K_2CO_3 erhaltene Kaliumnatriumsulfit wie bei a) beschrieben in Thiosulfat. Kleine, tafelförmige, farblose Kristalle. Schmp. ca. 62°, spez. Gew. 1.930 bei 15°. 100 T. W. lösen bei 15° 205.0 T. des Salzes. Bei analoger Behandlung mit Aethylbromid entsteht Natriumäthylthiosulfat, $NaC_2H_5S_2O_3$, woraus obige Konstitution gefolgert wird. SCHWICKER.

Beide Natriumkaliumthiosulfate geben mit Jod Kaliumtetrathionat, während aus b) Natriumtetrathionat gebildet werden müßte, was dadurch erklärt werden kann, daß das bei der Umsetzung von b) entstehende KJ das $Na_2S_4O_6$ sofort in das beständigere und schwerer lösliche $K_2S_4O_6$ überführt. Auch $Na_2S_2O_3$ gibt bei Ggw. von KJ mit J nur $K_2S_4O_6$. SCHWICKER.

		Schwicker.	
		Isomeres a	Isomeres b
Na,K	29.52	29.26	29.45
S_2O_3	53.33	53.34	53.84
$2H_2O$	17.13	17.05	17.33
$KNaS_2O_3,2H_2O$	99.98	99.65	100.62

E. *Nitrilosulfonsaures Kalium-Natrium.* $N(SO_3K)_2SO_3Na$. — Man gibt zu der Lsg. von nitrilosulfonsaurem Natrium allmählich und unter beständigem Rühren KCl-Lsg. hinzu. — Sandiger Nd., nach dem Umkristallisieren aus einer sehr großen Menge siedender Sodalösung harte, farblose, schön diamantglänzende, über nadelkopfgroße Kristalle. An trockener Luft unveränderlich, wird an feuchter bald matt, zerfällt, und enthält dann imidosulfonsaures Kalium und saures schwefelsaures Natrium; in k. W. so gut wie unl., wird durch siedendes W. in Amidosulfonsäure, K_2SO_4 und Na_2SO_4 verwandelt. Hexagonal, häufig ideale Pyramiden. $a:c = 1:1.4413$. Beobachtete Formen: $p = (10\bar{1}1)$. Gemessen: $(10\bar{1}1):(10\bar{1}\bar{1}) = 62°—'$; $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1) = 51°3'$; $(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 83°52'$. Raschig (*Ann.* **241**, (1887) 180). Messungen von Fock (*Z. Kryst.* **14**, (1888) 534).

F. *Imidodisulfonsaures Kalium mit salpetersaurem Natrium und Kalium.* $HN(SO_3K)_2,NaNO_3,KNO_3$. — Man läßt gepulvertes $HN(SO_3K)_2$ in einem lose verschlossenen Gefäß einige Tage mit einer Lsg. von 3 Mol. $NaNO_3$ stehen. Es verwandelt sich hierbei in einen kristallinisch-körnigen Kuchen. Zersetzbar durch Wasser. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 964).

		Divers u. Haga.
K	28.23	27.34
Na	3.32	3.61
S	18.48	18.89
HNO_3	18.20	18.01

G. *Hydroxylamindisulfonsaures Kalium-Natrium, Kaliumnatriumoximidosulfat.* a) *Neutrales, gesättigtes.* $3K_3NS_2O_7,2Na_3NS_2O_7,1.5H_2O$.[1]) — Man läßt eine Mischung molekularer Anteile von Natriumoximidosulfat und Kaliumoximidosulfat, welcher man etwas NaOH und KOH, gleichfalls in molekularem Verhältnis gemischt, zugefügt hat, im Exsikkator kristallisieren. Pulveriger, mikrokristallinischer Nd. Divers u. Haga (*J. Chem. Soc.* **65**, 552).

			Divers u. Haga.
9.5K	370.5	24.85	24.89
6Na	138	9.23	9.40
10S	320	21.40	21.35
$N_5O_{35.5}H^1/_2$	638.5	42.61	
$1.5H_2O$	27	1.81	
$3K_3NS_2O_7,2Na_3NS_2O_7,^1/_2KOH,1.5H_2O$	1494.0	100.00	

Rechn. für $3K_3NS_2O_7,2Na_3NS_2O_7,2H_2O$: Na 9.35, K 23.85, S. 21.68.

b) *Siebenachtelgesättigtes.* $6K_3NS_2O_7,Na_3NS_2O_7,H_3NS_2O_7,20H_2O$. — Man verdunstet im Vakuum eine Lsg. des fünfsechstelgesättigten Kaliumsalzes (S. 75) mit der zur Darstellung des gesättigten Salzes theoretisch notwendigen Menge NaOH. Körnige, aus kleinen transparenten Prismen bestehende Masse. Divers u. Haga.

			Divers u. Haga.
18K	702	26.51	26.58
3Na	69	2.60	2.49
16S	512	19.28	19.22
8NO	240	9.03	9.01
$3HO_{16}$	771	29.01	
$20H_2O$	360	13.57	
$K_{18}Na_3H_3(NS_2O_7)_8,20H_2O$	2654	100.00	

Rechnung für achtneuntelgesättigtes Salz: K 27.05, Na 2.27, S 18.98, NO 8.90.

c) *Sechssiebentel gesättigtes.* $K_2Na_{16}H_3(NS_2O_7)_7,5H_2O$. — Wurde erhalten, als zu einer Lsg. von Dikaliumoximidosulfat (S. 70) etwas KOH und, un-

[1]) $R_3NS_2O_7$ wird der Kürze halber geschrieben.

beabsichtigterweise, etwas NaOH gesetzt wurde. Nach dem Verdunsten harte Kruste kleiner Prismen; verändert sein Gewicht im Vakuumexsikkator; unverändert umkristallisierbar. DIVERS u. HAGA.

			DIVERS u. HAGA.	
			1.	2.
2K	78	4.17	4.10	4.27
16Na	368	19.69	19.43	19.79
14S	448	23.97	23.75	23.84
7NO	210	11.24		10.81
H_3O_{42}	675	26.11		
$5H_2O$	90	4.82		
$K_2Na_{16}H_3(NS_2O_7)_7,5H_2O$	1869	100.00		

d) *Fünfsechstelgesättigtes.* α) $KNa_4H(NS_2O_7)_2,H_2O$. — 1. Wurde zufällig erhalten, als eine ammoniakalische Lsg. von Dikaliumoximidosulfat (S. 70), welche etwas NaCl enthielt, verdunstet wurde. — 2. Aus einer Lsg. von 7 Mol. Dinatriumoximidosulfat (S. 346), 2 Mol. NaOH und 2 Mol. KOH. Gut ausgebildete, prismatische Kristalle, ll. in W., nicht unverändert daraus umkristallisierbar. DIVERS u. HAGA.

			DIVERS u. HAGA.	
			Nach Meth. 1.	Nach Meth. 2.
K	39	7.36	6.89	7.61
4Na	92	17.36	17.69	17.25
HN_2O_{14}	253	47.63		
4S	128	24.15	23.93	23.96
H_2O	18	3.40		
$KNa_4H(NS_2O_7)_2,H_2O$	530	100.00		

β) $K_{1.4}Na_{3.6}H(NS_2O_7)_2,H_2O$. — 1. Zufällig aus Dinatriumoximidosulfat und KOH. — 2. Aus einer Mischung von 1 Mol. Dikalium-, 2 Mol. Dinatrium- und 4 Mol. Trinatriumoximidosulfat. — Kristallisiert nach 2) erst beim Reiben mit einem Glasstabe und muß noch umkristallisiert werden. Mikroskopische, orthorhombische Prismen. DIVERS u. HAGA.

			DIVERS u. HAGA.	
			Nach 1.	Nach 2.
1.4K	54.6	10.18	10 16	9.71
3.6Na	82.8	15.44	15.46	15.83
4S	128	23.86	23.82	24.27
HN_2O_{14}	253	47.16		
H_2O	18	3.36		
$K_{1.4}Na_{3.6}H(NS_2O_7)_2.H_2O$	536.4	100.00		
Alkalität, Rechnung als Na		4.29	4.29	4.30

γ) $K_{15}Na_5H_4(NS_2O_7)_8,9H_2O$. — Man mischt die Lsg. des Dikaliumsalzes (s. S. 70) mit der zur Darstellung des normalen Salzes berechneten Menge NaOH, dampft stark ein und fällt mit Alkohol. Das ausfallende Oel verwandelt sich in eine aus kleinen Kristallteilchen bestehende Masse. DIVERS u. HAGA.

			DIVERS u. HAGA.
15K	585	24.57	24.66
5Na	115	4.82	4.93
16S	512	21.44	21.37
$H_4N_8O_{56}$	1012	42.41	
$9H_2O$	162	6.76	
$K_{15}Na_5H_4(NS_2O_7)_8,9H_2O$	2386	100.00	

e) *Vierfünftelgesättigtes.* α) $K_{2.1}Na_{0.3}H_{0.6}NS_2O_7,0.72H_2O$. — Man löst Dikaliumoximidosulfat in NaCl und setzt NH_3 im Ueberschuß zu. Aeußerst kleine Prismen, unter dem Mikroskop etwas opak. DIVERS u. HAGA.

			DIVERS u. HAGA.
2.1K	81.9	28.06	28.08
0.3Na	6.9	2.36	2.40
$H_{0.6}NO_7$	126.6	43.26	
2S	64	21.87	21.88
$0.72H_2O$	13.0	4.45	
$K_{2.1}Na_{0.3}H_{0.6}NS_2O_7,0.72H_2O$	292.4	100.00	

β) $K_{3.75}NaH_{1.25}(NS_2O_7)_2,1.8H_2O$. — Man verfährt wie bei α), läßt aber erst das Doppelsalz mit NaCl (vgl. S. 468) sich ausscheiden, löst dieses dann in der Mutterlauge durch Erwärmen, setzt in der Hitze überschüssiges NH_3 hinzu und läßt erkalten. Wasserfreie, kleine Prismen. Divers u. Haga.

			Divers u. Haga.
3.75K	146.35	25.13	25.11
Na	23	3.94	3.92
$H_{1.25}N_2O_{14}$	253.25	43.46	
4S	128	21.91	21.95
$1.8H_2O$	32.4	5.56	
$K_{3.75}NaH_{1.25}(NS_2O_7)_2,1.8H_2O$	583.0	100.00	

γ) $K_4NaH(NS_2O_7)_2$. — Nach Divers u. Haga hierher gehörig; nach Raschig sulfazotinsaures Kalium-Natrium. — Wurde einmal erhalten, als zu 10 g festem $NaNO_2$ 100 ccm käufliche Natriumbisulfitlsg. so schnell hinzugegeben wurden, daß die Flüssigkeit sich zum Sieden erhitzte. Das auf Zusatz von 50 ccm kaltgesättigter Lsg. von KCl sich ausscheidende Natriumkaliumnitrilosulfonat wurde abgesaugt und die Mutterlauge 24 Stunden stehen gelassen. Hirsekorngroße, kugelrunde, matte Kristallkörner, von beigemengtem nitrilosulfonsaurem Kalium durch Schlämmen trennbar. In W. ziemlich ll., färbt sich mit PbO_2 violett, spaltet im Rohr auf 130° erhitzt Hydroxylamin ab. $BaCl_2$ fällt aus einer siedenden, schwach salzsauren Lsg. etwas mehr als die Hälfte der H_2SO_4. Besitzt nach Raschig (*Ann.* **241**, 228) die Konstitution

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup O \diagdown & & \diagup Na \\ & N & & N & \\ (KSO_3)_2 \diagup\!\!\!\diagup & & \diagdown O \diagup & & \diagdown\!\!\!\diagdown (KSO_3)_2 \end{matrix} ,2H_2O.$$

		Raschig.
K	26.23	26.04
Na	3.86	3.71
S	21.46	21.81
N	4.69	5.06

f) *Siebenneuntelgesättigtes.* $K_6NaH_2(NS_2O_7)_3,2H_2O$. — 1. Aus 1 Mol. NaOH und 2 Mol. Dikaliumoximidosulfat. Ein geringer Ueberschuß von NaOH ist ohne Nachteil. — 2. Aus einer warmen Lsg. von Dikaliumoximidosulfat und überschüssigem Na_2CO_3. — 3. Man löst in warmem W. 1 Mol. NaCl und 2 Mol. Dikaliumoximidosulfat, setzt wenig konz. NH_3 hinzu und läßt erkalten. — Harte Krusten aus dünnen rhombischen Prismen, nur mäßig in W. lösl., daraus umkristallisierbar. Divers u. Haga.

			Divers u. Haga. Nach Meth. 1.	Nach Meth. 2.	Nach Meth. 3.
6K	234	27.10	27.01	27.22	26.73
Na	23	2.66	2.53	2.50	2.62
6S	192	22.18	22.00	22.08	22.27
$H_2N_3O_{21}$	380	43.90			
$2H_2O$	36	4.16			
$K_6NaH_2(NS_2O_7)_3,2H_2O$	865	100.00			

g) *Zweidrittelgesättigtes.* $KNaHNS_2O_7,3H_2O$. — Man löst 5.2 g $K_2HNS_2O_7$ in 30 ccm einer gesättigten Lsg. von NaCl und 5 ccm W. in mäßiger Wärme. Beim Abkühlen lange, rhombische Prismen. Divers u. Haga.

Ueber ein *Doppelsalz mit NaCl* vgl. K, S. 468.

			Divers u. Haga.
K	39	12.70	14.62
Na	92		7.60
2S			20.87
H?			

Die Zusa

H. *Kalium-Natriumchlorat.* $KClO_3,NaClO_3$(?). — Eine Mischung von Kaliumchlorat und Natriumchlorat schmilzt bereits bei 231° (Schmp. von $KClO_3$ 359°, von $NaClO_3$ 248°) und erstarrt viel langsamer als die Schmelze der einzelnen Salze zu einem lamellaren Aggregat, welches schwach doppelbrechend ist, bei Berührung mit W. sofort undurchsichtig wird und damit in seine Bestandteile zerfällt. RETGERS (*Z. Krist.* 24, (1895) 127).

I. *Chlornatrium mit dithionsaurem Kalium.* $K_2S_2O_6,NaCl$. — Kristallisiert aus den gemischten Lösungen in wohl ausgebildeten Kristallen des tetragonalen Systems, welche keine Zirkularpolarisation zeigen. Die gewöhnlichste Form gleicht der tesseralen Kombination ∞O∞, ∞O, ist also in Wahrheit ∞P, P, 0P, ∞P∞. Unter anderen Umständen tritt P vorherrschend auf in Verbindung mit 0P und zuweilen auch mit den beiden Prismen ∞P, ∞P∞. Die Winkel sehr schwankend, die besten Kristalle gaben als Mittelkantenwinkel im Durchschnitt 105°41'. C. PAPE (*Pogg.* 139, 238; *J. B.* 1878, 187).

			PAPE.
K_2O	94.3	31.77	
SO_2	64	21.56	21.58
SO_3	80	26.95	27.63
NaCl	58.5	19.72	
$K_2S_2O_6,NaCl$	296.8	100.00	

K. *Chlornatrium mit Dikaliumoximidosulfat.* $5K_2HNS_2O_7,8NaCl,3H_2O$. — Man löst das fein gepulverte Kaliumsalz in einer kalten gesättigten Lsg. von NaCl. Beginnt bald in kleinen, dünnen, gut ausgebildeten Kristallen des orthorhombischen Systems auszufallen; neutral gegen Lakmus, durch W. zersetzlich. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 65, 550).

			DIVERS u. HAGA. 1.	2.
10K	390	20.89	20.83	
8Na	184	9.86	9.73	
10S	320	17.14	17.32	
8Cl	284	15.21	14.96	14.90
$H_5N_5O_{35}$	635	34.01		
$3H_2O$	54	2.89		
$5K_2HNS_2O_7,8NaCl,3H_2O$	1867	100.00		

$Na_2SO_4 + K_2SO_4$: 1. 76.50. 2. 76.60, Rechn. 76.87.

L. *Kalium-Natriumsubphosphat.* $K_2Na_2P_2O_6,9H_2O$. — Man löst 1 T. $Na_2H_2P_2O_6$ in 6 T. H_2O und setzt dazu eine heiße, konz. Lsg. der ber. Menge K_2CO_3. — Schöne, farblose Kristalle, an der Luft unveränderlich, lösl. in etwas mehr als dem dreifachen Vol. heißen oder ungefähr dem 25fachen Vol. kalten W. Verliert bei 100° 8 Mol. H_2O, bleibt bis 260° äußerlich unverändert, wird bei 300° bräunlich, dann wieder weiß und schmilzt erst über dem Gebläse. Rasch erhitzt entzündet es sich bei heller Rotglut und verbrennt mit ruhiger Flamme. Entweichen von PH_3 wurde nicht beobachtet. Rhombisch, a : b : c = 1.0728 : 1 : 1.0845. Beobachtete Flächen: $\infty\bar{P}\infty$; $\infty\breve{P}\infty$: 0P; P; ³/₄P. Gemessen: P : P = 105°20'; 0P : P = 124°; 0P : ³/₄P = 143°25'. BANSA (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 157).

		BANSA.
2K	10.36	10.94
2Na	17.57	17.27
P_2O_6	35.59	36.08
$9H_2O$	36.49	
$K_2Na_2P_2O_6,9H_2O$	100.01	

M. *Kalium-Natriumorthophosphat.* $KNaHPO_4,7H_2O$. — Man neutralisiert KH_2PO_4 mit Na_2CO_3 und läßt kristallisieren. MITSCHERLICH (*Ann.*

Chim. Phys. **19**, 396). Neutralisiert man Phosphorsäure mit KOH und setzt NaCl zu, so scheidet sich $KNaHPO_4$, $7H_2O$ aus, während KCl in der Mutterlauge bleibt. LIEBIG (*Ann.* **62**, 344). — Monokline Kristalle, isomorph mit $Na_2HPO_4,7H_2O$ und mit dem entsprechenden arsensauren Natrium- und Kaliumnatriumsalz; entweder kurzsäulenförmig oder durch Vorherrschen der Basis c dick tafelartig. Fig. 37. $\infty P\bar{\infty}$ (a), $\infty P\grave{\infty}$ (b), 0P (c), —P (o), P (n), ∞P (p), $\infty P\bar{2}$ (q), $P\bar{\infty}$ (r). — p : p vorn = *78°40′; q : q vorn = 117°20′; a : c = *96°21′; c : r = *128°37′; p : a = 129°20′; p : b = 140°40′; q : a = 148°27′; q : b = 121°33′; p : q = 160°53′; p : c = 94°1′; q : c = 95°24.5′; o : c = 122°49′; o : p = 151°12′; n : c = 116°46′; n : p = 149°13′. MITSCHERLICH.

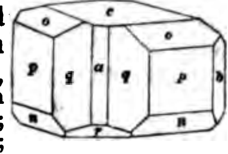


Fig. 37.

Spez. Gew. 1.671. Verwittert nicht an der Luft. SCHIFF (*Ann.* **112**, 92; *J. B.* **1859**, 15).

			MITSCHERLICH.
K_2O	94.3	16.59	
Na_2O	62.1	10.92	
P_2O_5	142	24.98	
$15H_2O$	270	47.51	50.4
$KNaHPO_4,7H_2O$	568.4	100.00	

Nach MITSCHERLICH's Bestimmung würde das Salz 8 Mol. W. enthalten, wogegen aber die kristallographischen Verhältnisse sprechen. Auch fand SCHIFF nur 7 Mol.

N. *Kalium-Natriumsesquiphosphat.* $3(K_2O,H_2O),3(Na_2O,H_2O),4P_2O_5,44H_2O$ (vgl. das reine Natriumsalz S. 394). — Schöne, prismatische Nadeln. FILHOL u. SENDERENS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 650).

O. *Kalium-Natriumpyrophosphat.* $K_2Na_2P_2O_7,12H_2O$. — Man neutralisiert $Na_2H_2P_2O_7$ mit KOH, engt zum Sirup ein und preßt die entstandenen Kristallnadeln ab. — Weiße, durchsichtige, feine Nadeln, anscheinend des monoklinen Systems. Reagiert alkalisch. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 140; *J. B.* **1847** u. **1848**, 346).

			SCHWARZENBERG.
K_2O	94.3	18.33	18.18
Na_2O	62.1	12.05	12.08
P_2O_5	142	27.61	
$12H_2O$	216	42.01	42.10
$K_2Na_2P_2O_7,12H_2O$	514.4	100.00	

P. *Kalium-Natriumdimetaphosphat.* $KNa(PO_3)_2,H_2O$. — Fällt beim Vermischen der einfachen Dimetaphosphate als feines Kristallmehl nieder und wird durch Verdunsten der wssr. Lsg. in größeren Kristallen erhalten. Auch fällt NaCl aus Kaliumdimetaphosphat, KCl aus Natriumdimetaphosphat diese Verbindung. — Verliert bei 150° einen Teil des W., beim Glühen alles W. ohne Aufblähen, schmilzt leicht und gesteht zu einem amorphen, leicht in W. löslichen Glase, welches Hexametaphosphate enthält. — Löst sich in 24 T. Wasser. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 339; *J. B.* **1849**, 239).

			FLEITMANN.
K_2O	94.3	19.79	19.93
Na_2O	62.1	13.04	
$2P_2O_5$	284	59.61	
$2H_2O$	36	7.56	7.92
$KNaP_2O_6,H_2O$	476.4	100.00	

Durch Zusammenschmelzen von Kaliummonometaphosphat mit $^1/_6$ oder mehr Natriummonometaphosphat wird eine in W. lösliche Masse erhalten. Auch wenn man eine Mischung von KOH und NaOH mit überschüssiger Phosphorsäure erhitzt, erhält man kein monometaphosphors. Doppelsalz, überhaupt kein in W. unl. Produkt oder nur Spuren eines solchen. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 361).

Q. *Dikaliumtetranatriumhexametaphosphat.* $K_2Na_4(PO_3)_6$. — 1. Man setzt Dikaliumtetrasilberhexametaphosphat, $K_2Ag_4(PO_3)_6$, mit NaCl um
die entstehende Lsg. zur Trennung von NaCl mehrfach mit

behandelt Kaliumstrontiummetaphosphat mit Na_2SO_4. — 3. Man behandelt 1 Aeq. Kaliummetaphosphat mit 2 Aeq. NaCl, wobei ersteres gallertartig wird. Die Gallerte wird abgepreßt und durch Fällen mit A. gereinigt. Reagiert neutral, die Lsg. wird bei höherer Temp. bald sauer. Eigensch. genau wie die des Dinatriumtetranatriumhexametaphosphats. Vgl. S. 405.

Leitfähigkeit bei 20.0°. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 436).

v	61.5	123	246	492	984	1968	3936	7872	höher.
$\lambda 10^6$	1167	1224	1274	1327	1376	1428	1509	1603	1722

Daraus schließt TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 134), daß das Salz nur in drei Jonen gespalten ist. Die getrocknete hornartige Sbst. schmilzt leicht unter Aufschäumen, verliert dabei 14 % H_2O und gibt bei Rotglut einen Fluß. Die glasartige, klare Schmelze enthält 12.23 % K, Rechn. 12.14. TAMMANN

R. *Kalium-Natriumkarbonat.* a) *Gesättigtes.* α) $KNaCO_3,6H_2O$. — Ein Gemisch beider Salze nach gleichen Molekülen schmilzt leichter, als jedes der Salze für sich. MITSCHERLICH (*Pogg.* **14**, 189). Spez. Gew. der geschmolzenen Masse 2.53 bis 2.56. STOLBA. — Die Lsg. der gemischten Salze scheidet beim Einengen in der Wärme große luftbeständige Kristalle des Doppelsalzes aus, beim Verdunsten im Vakuum werden nur Kristalle von Na_2CO_3,H_2O erhalten. MARIGNAC. Lösungen natriumhaltiger Potasche, insbesondere der aus Rübenmelasse erhaltenen (S. 156), scheiden bei ihrer Verarbeitung auf Salpeter oder Blutlaugensalz bisweilen dieses oder ähnliche Doppelsalze aus. S. MARGUERITTE (*J. Pharm.* [3] 7, 344; *Ann.* **56**, 220), FEHLING (*Ann.* **130**, 247; *J. B.* **1864**, 182), STOLBA (*J. prakt. Chem.* **94**, 406, **99**, 46; *J. B.* **1865**, 166; **1866**, 156). — Monokline, flächenreiche Kristalle, an denen 0P(o) und ∞P(m) vorherrschen. Außerdem $\infty P\bar{\infty}$(a); $\infty P\breve{\infty}$(e), $\infty P\breve{2}$(n), $\infty P\breve{2}$(r), $P\breve{\infty}$(b), $2P\breve{\infty}$(c), $+P\bar{\infty}$(t), $+2P\bar{\infty}$(d), +P(s), $+\frac{1}{2}P\frac{1}{2}$(o), Die Kristalle sind von SÉNARMONT u. MARIGNAC mit fast gleichem Erfolg gemessen. MARIGNAC maß m : m = *108°34′ [= 109° A. KNOP (*Ann.* **130**, 247)]; a : n = 160°30′; a : m = 144°17′; a : r = 124°40′; p : a = 131°50′; p : d = 95°43′; p : t = 55°25′; e : s = 128°25′; e : o = 111°29′; s : s = 103°11; p : m = *122°46′; p : s = *63°25′; s : a = 100°23′; a : b = 124°50′; p : b = 148°48′; p : c = 129°40′; s : d = 126°50′; d : m = 130°50′; m : b = 139°40′. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] 12, 57). ZEPHAROVICH (*Ber. Wien. Akad.* [1] **52**, 237) hat die Kristalle etwas anders gestellt und ∞P als —P genommen. Die Kristalle zeigen je nach dem Verhältnis von Kalium zu Natrium in der Lsg. einen verschiedenen Habitus. — Spez. Gew. bei 14° 1.61 bis 1.63. STOLBA. Sie sind kaum hygroskopisch, verwittern an trockener Luft und verlieren bei 100° fast alles Wasser. FEHLING. Sie werden durch Umkristallisieren zersetzt, indem natriumreichere Salze anschießen, wenn man nicht K_2CO_3 zum Lösungsmittel zusetzt. Sie lösen sich bei 12.5° in 0.75, bei 15° in 0.54 T. W., bei letzterer Temp. zeigt die gesättigte Lsg. das spez. Gew. 1.366. STOLBA.

			MARIGNAC.	STOLBA.
K_2O	94.3	20.48		
Na_2O	62.1	13.48		
$2CO_2$	88	19.11	19.09	19.05
$12H_2O$	216	46.93	47.39	46.79
$KNaCO_3,6H_2O$	460.4	100.00		

Diese Zusammens. bestätigt FEHLING. — MARGUERITTE erhielt aus Na_2CO_3 und überschüssigem K_2CO_3 das Doppelsalz $K_2CO_3,2Na_2CO_3,18H_2O$, welches MARIGNAC nicht darzustellen vermochte.

β) $K_2CO_3,6H_2O,3(Na_2CO_3,6H_2O)$. — Kristallisierte aus einer Lsg., welche im Liter enthielt: 495.86 g KJ, 10.34 g K_2CO_3, 177.30 g Na_2CO_3, 42.00 g Na_2HPO_4, 58.30 g NaCl. Dicke, völlig durchsichtige Prismen, schmilzt bei 40°, ist lösl. in seinem eigenen Gewicht W. und effloresziert leicht an der Luft. Klinorhombisch oktaedrisch. Vorherrschende Form m e¹, zeigt zuweilen Abstumpfungen, wahrscheinlich a¹ und o¹, sowie die Fläche b¹. a : b : c = 0.7104 : 1.0000 : 0.7800. Gemessen: m : m = 107°32′; e¹ : e¹ = 102°19′; m : e¹ (hinten) = 102°22′; m : e¹ (vorn) = 120°31′. HUGOUNENQ u. MOREL (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1158).

Ber. für $K_2CO_3,6H_2O,3(Na_2CO_3,6H_2O)$		Gef.: HUGOUNENQ u. MOREL.
K	9.60	8.78
Na	15.34	15.54
CO_2	19.39	19.81
H_2O	48.10	48.64

Beim Umkristallisieren erhält man Kristalle mit $48.80 H_2O$ und 11.19 K, was einer Zusammensetzung $K_2CO_3,6H_2O,2(Na_2CO_3,6H_2O)$ entsprechen würde. HUGOUNENQ u. MOREL.

b) $2(KNa)_2O,3CO_2$ mit 3 oder $3^1/_2$ H_2O. — Aus den Mutterlaugen von Rübenpotasche erhielt STOLBA außer den Kristallen a) bei längerem Stehen der Lösungen noch zarte, seidenglänzende, wawellitartig gruppierte Nadeln oder auch größere monokline Säulen eines $^2/_3$-gesättigten Salzes, $2Na_2O,3CO_2$, 3 oder $3^1/_2$ H_2O, in welchem 6.5 bis 8.4 % K_2O die äquivalente Menge Na_2O vertreten. Die Kristalle werden beim Erhitzen durch Verlust von W. und CO_2 milchweiß und schmelzen in der Glühhitze.

S. Das von WENZEL beschriebene *Kalium-Natriumoxalat* ist nach RAMMELSBERG (*Pogg.* 79, 562) nicht erhältlich.

T. *Kalium-Natriumtartrat.* $KNaH_4C_4O_6$. a) *Traubensaures.* α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Aus Lösungen von 1 Mol. Natrium- und 2 Mol. Kaliumracemat durch Verdunstung unter $+3^0$ oder Kristallisierenlassen der übersättigten Lösung. Große, sehr gut ausgebildete, sehr klare Kristalle, unveränderlich an der Luft. Verliert sein Wasser schwer und hält 1.23 % bis zur eintretenden Zersetzung zurück. — Spez. Gew. 1.783, Mol.-Vol. 148. Klinorhombisch. a : b : c = 1.5573 : 1 : 0.43933. $\gamma = 97^0 51'$. Beobachtete Flächen: (100)(h^1); (010) g^1; (310) h^2; (710) $h^{4/3}$; ($\bar{1}$01) a^1; (103) o^3; (329) k = ($d^1 d^{\frac{1}{5}} h^{\frac{1}{9}}$); ($\bar{3}$29) l = ($b^1 b^{\frac{1}{5}} h^{\frac{1}{9}}$); ($\bar{3}$49) n = ($b^1 d^{\frac{1}{7}} g^{\frac{1}{9}}$); (929) q = ($d^{\frac{1}{7}} d^{\frac{1}{11}} h^{\frac{1}{9}}$). Gemessen: $h^2 : h^2 = 106^0 10'$; $h^{\frac{4}{3}} : h^1 = 162^0 30'$ appr.; $a^3 : o^3 = 91^0 30'$; $o^3 : h^2 = 123^0 15'$; k : $o^3 = 146^0 42'$; k : $h^1 = 117^0 28'$; l : $a^1 = 131^0 54'$; l : $g^1 = 126^0 12'$; l : $h^1 = 106^0 52'$; k : n = $160^0 40'$; q : q an o = $136^0 48'$; q : g = $111^0 38'$; q : $h^1 = 143^0 27'$. Berechnet: $h^2 : h^1 = 143^0 4'$; $h^{\frac{4}{3}} : h^{\frac{4}{3}} = 144^0 18'$; $h^2 : h^{\frac{4}{3}} = 160^0 55'$; $a^1 : h^1 = 145^0 7'$; k : k an $o^3 = 113^0 24'$; k : $g^1 = 156^0 36'$; l : l an a = $107^0 24'$; n : n an $o^3 = 74^0 34'$; n : $o^3 = 127^0 17'$; u : $g^1 = 142^0 43'$; u : $h^1 = 109^0 32'$. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [6] 9, (1886) 229).

		WYROUBOFF.
K	14.77	14.54
Na	8.71	8.68
$C_4H_4O_6$	56.06	
$3H_2O$	20.46	19.23
$KNaC_4H_4O_6,3H_2O$	100.00	

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zuerst erhalten von MITSCHERLICH (*Pogg.* 57, 484). 1. Man neutralisiert die eine Hälfte einer wssr. Lsg. der Säure genau mit KOH, die andre mit NaOH und läßt das Gemisch im Sommer freiwillig verdunsten. — 2. Man neutralisiert die kochende Lsg. des sauren Kaliumsalzes durch Na_2CO_3, dampft ab und läßt erkalten, oder läßt freiwillig verdunsten. — Wasserhelle, große, harte, rhomboidale Säulen und Tafeln des 1- u. 1-gliedrigen Systems. FRESENIUS (*Ann.* 53, 230). Flächenbezeichnung vgl. S. 472, Seignettesalz. p : p an a = $100^0 30'$; p : a = $140^0 0'$; p : b = $129^0 20'$; $p^2 : p^2$ an a = $135^0 0'$; p^2 : a = $157^0 43'$; p^2 : b = $112^0 20'$; p : p = $162^0 48'$; ^2p : a = $120^0 43'$; p : ^2p = $160^0 42'$; $p^2 : {}^2p = 143^0 38'$; q : c = $156^0 45'$; q : b = $113^0 38'$; q^2 : c = $139^0 20'$; q : q^2 = $162^0 45'$; o : c = $145^0 48'$; v : c = $131^0 30'$; v : p = $138^0 35'$. RAMMELSBERG (*Pogg.* 96, (1855) 37). Sie verwittern nur in der Sonnenwärme und nur oberflächlich. Ihr mit Sand gemengtes Pulver verliert bei 100^0 in 2 Stunden sämtliches W.; sie schmelzen zwischen 90 und 100^0 zu einer klaren zähen Flüssigkeit, welche bei 100^0 in 7 Stunden nur 22.41 % W. verliert, und zwischen 120 und 150^0 unter lebhaftem Kochen allmählich trübe wird, und dann zu einer weißen festen M. erstarrt, welche, wenn die Hitze nicht über 190^0 steigt, trockenes unverändertes Salz ist. Bei 200^0 fängt sie jedoch an, sich zu bräunen, bläht sich dann unter Geruch nach gebranntem Zucker auf, und hinterläßt Kohle und Alkalikarbonate. — Die Kristalle lösen sich in 1.32 T. W. von 6^0, in jeder Menge heißem, und schießen daraus unverändert an.

Fresenius (*Ann.* 53, 230). — Kann durch Umkristallisieren in d- und l-Tartrat zerlegt werden. Pasteur. Letztere entstehen überhaupt häufig statt des Racemats. Berzelius, Gmelin, Rammelsberg.

			Fresenius.	Delffs.
K_2O	47.2	16.72	16.66	16.23
Na_2O	31.2	11.04	11.07	11.06
$2C_4H_4O_5$	132	46.74		
$4H_2O$	72	25.50	25.33	27.3
$KNaC_4H_4O_6,4H_2O$	282.4	100.00		

Der Wassergehalt des Salzes von Delffs (*Pogg.* 81, 304; *J. B.* 1850, 380) würde 4.5 Mol. W. entsprechen (Rechn. 27.65). Dasselbe war bei Winterkälte gewonnen.

b) *d- (und l-) weinsaures.* $KNaH_4C_4O_6,4H_2O$. — *Seignettesalz, Rochellesalz.* Entdeckt durch den Apotheker Seignette in *La Rochelle* (1672). — Man neutralisiert Weinstein mit Na_2CO_3, filtriert von weinsaurem Calcium ab, dampft ein und läßt in der Kälte kristallisieren. Man kann auch 1 Mol. neutrales Kaliumtartrat mit 1 Mol. NaCl oder Na_2SO_4 umsetzen, muß dann aber das sich beim Eindunsten zuerst absetzende K_2SO_4 oder KCl durch fraktionierte Kristallisation trennen. Ferner kann man Na_2SO_4 mit Kohle glühen, den Rückstand in W. lösen und das Filtrat mit Weinstein sättigen. Bauer (*Repert.* 25, 438). Oder man glüht Schwerspat mit Kohle, zieht BaS mit W. aus, fällt mit Na_2CO_3 und sättigt das Filtrat mit Weinstein. Weitzel (*Ann.* 5, 294). —

Große, wasserhelle, 4- bis 16 seitige, rhombische Säulen, Hemiedrie aufweisend. Pasteur, Bernhardi (*N. Tr.* 7, 2, 55); Brooke (*Ann. Phil.* 21, 451); Hankel (*Pogg.* 49, 502). a : b : c = 0.83169 : 1 : 0.42963. Beobachtete Formen: a : b : c (o); ½a : b : c (v); a : b : ∞c (p); a : 2b : ∞c (p^2); 2a : b : ∞c (${}^2p$); b : c : ∞a (q); b : 2c : ∞a = q^2; a : c : ∞b (r); a : ∞b : ∞c (a); b : ∞a : ∞c (b); c : ∞a : ∞b (c). Kantenwinkel der Rhombenoktaeder o und v: Für o: 2A = 138°14'; 2B = 129°14'; 2C = 67°48'; für v: 2A = 146°44'; 2B = 93°0'; 2C = 96°24'. Gemessen: p : p an b 79°33'; p : b = *129°45'; p^2 : a = 157°30'; p^2 : b = 112°30'; p : p^2 = 163°15'; ${}^2p$: b = 148°54'; p : ${}^2p$ = 160°50'; q : c = *156°45'; q : b = 113°40'; q^2 : c = 139°20'; q^2 : b = 131°5'; p : q^2 = 162°50'; r : c = 152°30'; r : a = 117°10'; o : c = 146°10'; o : p = 123°45'; o : q = 154°30'; v : c = 131°30'; v : p^2 = 138°15'. Berechnet: p : p an a = 100°30'; p : a = 140°15'; p^2 : p^2 an a = 134°50'; p^2 : p^2 an b = 45°10'; ${}^2p$: ${}^2p$ an a = 62°2'; ${}^2p$: ${}^2p$ an b = 117°58'; ${}^2p$: a = 121°1'; p^2 : ${}^2p$ = 143°36'; q : q an c = 133°30'; q : q an b = 46°30'; q^2 : q^2 an c = 98°40'; q^2 : q^2 an b = 81°20'; r : r an c = 125°22'; r : r an a = 54°38'; p : q = 104°37'; p : r = 110°40'; q : r = 144°43'; o : a = 115°23'; o : b = 110°53'; o : r = 159°7'; v : a = 133°30'; v : b = 106°38'; v : q = 136°30'; v : o = 161°53'. Rammelsberg (*Pogg.* 96, (1855) 32).

Spez. Gew. 1.790, Buignet; 1.767 bei Mittelwärme, Schiff. Die Kristalle verwittern an der Luft nur oberflächlich. Sie schmelzen in der Wärme, bleiben dann beim Erkalten 4 bis 8 Stunden flüssig, worauf sie auf der Oberfläche kristallisieren; die geschmolzene M., in kaltes W. gegossen, bleibt lange weich und fadenziehend. Marx (*J. Pharm.* 22, 143). — Die Kristalle verlieren im Wasserbade 17.5 % W., und ziehen dann in völlig feuchter Luft in acht Tagen 26.75 % an. Brandes (*Schw.* 51, 432). Sie verlieren ihr letztes Mol. W. erst bei 130°. Berzelius (*Pogg.* 47, 316). Sie verlieren auf dem Wasserbade von ihren 8 Mol. W. nur 6 Mol. Schaffgotsch (*Pogg.* 57, 485). — Sie verlieren im Luftstrom bei 155° 23.05 %, jedoch schon unter einiger Zersetzung. Dumas u. Piria. — Sie schmelzen zwischen 70 und 80° zu einer wasserhellen, dünnen Flüssigkeit, welche bei 120° ins Kochen kommt, bei 170 bis 180° unter Bildung großer Blasen zähe wird, dann ruhig und klar fließt, hierauf bei 190 bis 195° von neuem ins Kochen kommt, was erst gegen 215° aufhört, womit alles W., 25.09 % betragend ausgetrieben ist. Es bleibt eine in der Hitze zähe, auch nach dem Erkalten klare M. zurück, welche W. aus der Luft anzieht, sich bei 220° unter Bräunung aufbläht und sich bei noch stärkerer Hitze unter dem Geruch nach gebranntem Zucker in ein Gemenge von K_2CO_3, Na_2CO_3 und Kohle verwandelt. Bei 180° oder bei 100°, wenn sie mit Sand gemengt sind, verlieren die Kristalle nur 23.26 % Wasser. Fresenius (*Ann.* 53, 234).

Das trockene Salz löst sich bei 6° in 2.62 T. Wasser. Fresenius. Die

Kristalle lösen sich nach OSANN bei 3° in 3.3, bei 11° in 2.4, bei 26° in 1.5 T. W.; nach BRANDES bei 5.6° in 2, bei 12.5° in 1.2, bei 25° in 0.42 und bei 37.5° in 0.3 T. W. Die bei 8° gesättigte Lsg. zeigt 1.254 spez. Gew. ANTHON. Spez. Gewicht der wssr. Lsg. bei 19.5° nach KREMERS (*Z. anal. Chem.* 8, 291):

T. Salz in 100 T. Lsg.:	5	15	25	35	45	55
Spez. Gew.:	1.025	1.078	1.034	1.193	1.255	1.321

Siedetemperatur (S) der wäßrigen Lsg. (a = g.$KNaH_4C_4O_6$ in 100 g W.):

S:	100	103	106	109	112	115.6	118	121	124	130	135
a:	0	51.3	101.5	152	209	Salz + $4H_2O$	342	414	486	671	855

S:	140	145	150	155	160	165
a:	1087	1429	2000	3125	6666	∞.

GERLACH (*Z. anal. Chem.* 26, (1887) 454).

$[\varrho]_D = 29.67, [M]_D = 62.34$ LANDOLT (*Ber.* 6, 1076). Molekulardrehungsvermögen: THOMSEN (*J. prakt. Chem.* 2, [34] 90). Molekularbrechungsvermögen 79.12. KANONNIKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] 31, 357). — Die festen Kristalle drehen um 13.5°. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* 27, 156). Spaltet sich bei 55° in Natriumtartrat und Kaliumtartrat. VAN LEEUWEN (*Z. physik. Chem.* 23, 33).

			DUMAS	u. PIRIA	Oder			SCHAFFGOTSCH	FRESENIUS
$0.5K_2O$	47.2	16.71			$0.5K_2O$	47.2	16.71	16.60	
$0.5Na_2O$	31.2	11.05			$0.5Na_2O$	31.2	11.05	11.80	
4C	48	17.00	17.1	17.06	$C_4H_4O_5$	132	46.74		
12H	12	4.25	4.3	4.33					
9O	144	50.99			$4H_2O$	72	25.50		25.09
$KNaH_4C_4O_6,4H_2O$	282.4	100.00				282.4	100.00		

U. *Kaliumnatriumcyanamid.* CN.NKNa. — Durch Erhitzen von KCN in einer mit Natriumdämpfen beladenen Stickstoffatmosphäre. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] 21, 81).

V. *Verbindungen von Borsäure mit Kalium-Natriumtartrat.* a) *Mit traubensaurem.* — Digeriert man 1 T. kristallisierten Borax mit 3 T. saurem traubensauren Kalium und mit W., und dampft das Filtrat ab, so erhält man bei 100° eine weiße, an der Luft schnell feucht werdende M., die dem Boraxweinstein der deutschen Pharmakopöen ganz ähnlich ist.

Eine gleiche, nur noch schneller feucht werdende Masse gibt das saure traubensaure Natrium. FRESENIUS.

b) *Mit aktivem Salz. Boraxweinstein, tartarus boraxatus, Cremor tartari solubilis, Borax tartarisata.* — Das offizinelle Präparat wird durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlsg. gewonnen. Dasselbe ist kein chemisches Individuum. Alte Angaben über Boraxweinstein: GMELIN (*Handb. d. org. Chem.*, Heidelberg, 4. Aufl., 2, 392).

α) *Monoborweinsaures Kalium-Natrium.* $KNaH_3(BO)C_4O_6$. — Aus einem Mol. Seignettesalz und 1 Mol. H_3BO_3. DUVE (*Viertelj. prakt. Pharm.* 18, (1869) 345).

β) *Diborweinsaures Kalium-Natrium.* $KNaH_2(BO)_2C_4O_6$. Aus einem Mol. Seignettesalz und 2 Mol. H_3BO_3. DUVE.

γ) *Monoborweinsaures Kalium-Natrium mit saurem monoborweinsaurem Kalium.* $KNaH_3(BO)C_4O_6,KH_4(BO)C_4O_6$. — Löst man in der Lsg. von 1 Aeq. Borax mehr als 2 Aeq. Weinstein, so bleibt bei wiederholtem Eindampfen und Aufnehmen mit W. der Ueberschuß über 2 Mol. Weinstein zurück. Mineralsäuren scheiden aus der Lsg. in geringer Menge weder H_3BO_3 noch Weinsäure aus, in größerer Menge zersetzen sie das Präparat vollständig. Weinsäure scheidet allmählich Weinstein aus. DUVE (*Viertelj. prakt. Pharm.* 18, (1869) 352). Frühere Angaben: WACKENRODER (*Arch. Pharm.* 57, 4), welcher in dem Körper 2 Aeq. Borax auf 5 Aeq. Weinstein annahm. Ferner KRUG (*Arch. Pharm.* 1848, 2); WITTSTEIN (*Repert.* 106, 1). Es scheint immerhin noch fraglich, ob eine wahre Verbindung obiger Formel vorliegt.

		Duve.
K_2O	20.9	20.7
$0.5Na_2O$	6.9	6.8
B_2O_3	15.5	15.5
8C	21.3	21.18
7H	1.5	1.65
9.5O	33.9	34.17
$KNa(BO)C_4H_3O_6,KH(BO)C_4H_3O_6$	100,00	100.00

Natrium und Rubidium.

A. *Rubidium-Natriumtartrat.* $RbNaH_4C_4O_6,4H_2O$. — Isomorph mit dem Kaliumsalz. Die Lösung erstarrt bei freiwilligem Verdunsten zu einer festen, durchsichtigen Gallerte; durch langsames Abkühlen der heißen Lsg. voluminöse, nie stark glänzende Kristalle. Beobachtete Flächen: ∞P, ∞P2̆, ∞P∞̆, ∞P∞̄, 0P, P∞̆, 2P∞̆, P, 2P2̆, 2P∞̄. Gemessen (da am Kaliumsalz nicht beobachtet) 2P2̆ : 0P = 131°13'; 2P∞̄ : 0P = 133°30'. Piccard (*J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 459).

B. *Mesoweinsaures Rubidium-Natrium.* $RbNaH_4C_4O_6,2.5H_2O$. — Aus der stark konzentrierten Lsg. des Gemisches der Komponenten. Dicke, ganz durchsichtige Kristalle mit glänzenden, aber meist nicht ebenen Flächen. Anorthisch. a : b : c = 1.3956 : 1 : 0.4195; α = 81°38'; β = 86°56'; γ = 101°54'. Beobachtete Flächen: (001) p; (010) g^1; (3̄10) ^2h; (310) h^2; (112) f^1; (3̄16) ($c^1 b\frac{1}{2} h\frac{1}{3}$) = u; (31̄6) ($d^1 f\frac{1}{2} h\frac{1}{3}$) = v; (3̄1̄6) ($b^1 c\frac{1}{2} h\frac{1}{3}$) = w; (9̄16) ($b\frac{1}{2} c\frac{1}{5} h\frac{1}{3}$) = r). Gemessen: pg^1 = *85°; $^2hh^2$ = *104°22'; $^2hg^1$ = *122°3'; ^2hp = 101°56'; h^2p = *97°20'; vp = *142°; vg^1 = 119°38'; vu an p = 92°34'; up = 130°50'; ug^1 = 117°45'; f^1p = 121°; f^1g^1 = 137°36'; rp = 105°50'. Berechnet: ph^1 = 102°31'; h^1g^1 = 80°47'; h^2g^1 = 133°35'; f^1v = 103°8'; rg^1 = 97°59'. — Verliert bei 120° Wasser und wird weiß, verliert bei 140—150° 12.15% Wasser = 2 Mol. (Rechn. 11.89%). — Sehr leicht löslich. Wyrouboff (*Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, (1886) 236).

		Wyrouboff.
Rb	28.31	28.1
Na	7.63	7.6
$C_4H_4O_6$	49.12	
$2.5H_2O$	14.9	
$RbNaH_4C_4O_6,2.5H_2O$	100.00	

Natrium und Lithium.

A. *Lithium-Natrium.* — Durch Zusammenschmelzen beider Metalle. — Durch Erhitzen von Na mit reinem oder NaCl-haltigem LiCl erhält man eine Legierung, welche in Steinöl untersinkt und deren Lithiumgehalt relativ gesteigert werden kann, indem man sie in Wasser taucht, welches mit einer Steinölschicht bedeckt ist. Hierbei wird das Na zuerst gelöst, so daß der zurückbleibende Regulus auf Steinöl schwimmt. Troost. — Erstarrungspunkt einer Mischung von 21.27 T Na und 0.0778 T. Li: 96.06°; mit 0.1126 T. Li 95.46° Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 675).

B. *Lithium-Natriumsulfit.* $6Li_2O,Na_2O,7SO_2,8H_2O$. — Aus der gemischten Lösung beider Salze fallen auf dem Wasserbade zuerst Kristalle von Li_2SO_3,H_2O aus. Die Mutterlauge giebt im Kältegemisch feine, wasserhelle Kristalle; unter dem Mikroskop Prismen von monoklinem Habitus, stark lichtbrechend. Röhrig (*J. prakt. Chem.* [2] **37**, 252).

		Röhrig.
$6Li_2O$	21.58	21.61
Na_2O	7.43	7.33
$7SO_2$	53.72	54.30
$8H_2O$	17.27	16.76
$6Li_2O,Na_2O,7SO_2,8H_2O$	100.00	100.00

C. *Lithium-Natriumsulfat* (*verschiedener Zusammensetzung*). — Mitscherlich (*Pogg.* **58**, 470) erwähnt Rhomboeder mit dem Endkantenwinkel 77°32' und der

Zusammensetzung $Na_2SO_4, xLi_2SO_4, 6H_2O$. — In einer Lösung, welche gleiche Moleküle der einfachen Salze enthält, erscheinen zuerst teils farblose, teils trübe, große Kristalle des rhomboedrischen Systems, a und b, nach 2 bis 3 Anschüssen sehr kleine natriumärmere Kristalle (c) von der Form des Lithiumsulfats. Die häufig sehr flächenreichen Kristalle zeigen vorherrschend eine Kombination der Rhomboeder R und —2R mit dem basischen Pinakoid und dem Deuteroprisma $\infty P2$. An größeren Kristallen treten aber noch hinzu ein Rhomboeder 4R, und zwei Deuteropyramiden x und y, von denen die erstere, $^8/_3P2$, dadurch bestimmt ist, daß ihre abwechselnden Polkanten durch —2R abgestumpft werden; die zweite, $^4/_3P2$, erleidet durch R eine Abstumpfung ihrer abwechselnden Polkanten. Häufig sind aber diese Kristalle so verzerrt, daß sie monoklin erscheinen (s. d. Abbild. bei Rammelsberg). R = 102°28′ (Polkante); —2R = 77°20′; 4R = 65°16′; x = 125°0′ (Polkante), 134°50′ (Mittelkante); y = 134°16′ (Polkante), 100°30′ (Mittelkante); R : 0R = *133°50′; —2R : 0R = 115°38′; 4R : 0R = 103°30′; x : 0R = 112°35′; y : 0R = 129°45′; R : —2R (Mittelkante = 110°31′; R : —2R = 128°40′ (Polkante); R : —2R = 69°28′ (über 0R); R : ∞P2 = 128°46′; —2R : ∞P2 = 141°20′; 4R : R = 149°40′; x : —2R = 152°30′; y : R = 157°23′. Rammelsberg. — Traube (*Neues Jahrb. f. Mineral.* **1894**, 1, 185) maß ein Salz von der Zusammensetzung $3(Na_2SO_4, 3H_2O) + Li_2SO_4, 3H_2O$. Hemimorph-hemiedrisch, Doppelbrechung negativ. a : c = 1 : 0.90610. Beobachtete Formen: (0001), $(10\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(44\bar{8}3)$. $(10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$ = *77°32′; $(02\bar{2}1) : (2\bar{2}01)$ = 102°39′; $(10\bar{1}1) : (02\bar{2}1)$ = 51°18′; $(10\bar{1}1) : (20\bar{2}\bar{1})$ = 69°15′; $(10\bar{1}\bar{1}) : (0001)$ = 46°21′; $(02\bar{2}1) : (44\bar{8}3)$ = 27°14′.

	a.		Rammelsberg.		b.		Rammelsberg.		c.		Rammelsberg.
Li	7	1.87	1.75	2Li	14	2.49	2.40	8Li	56	8.33	7.80
3Na	69	18.35	18.19	4Na	92	16.37	17.14	2Na	46	6.85	6.80
2S	64	17.02	16.81	3S	96	17.08	17.49	5S	160	23.81	23.84
8O	128	34.04		12O	192	34.16		20O	320	47.61	
$6H_2O$	108	28.72	29.66	$9H^2O$	168	29.90	28.04	$5H_2O$	90	13.40	14.56
	376	100.00			562	100.00			672	100.00	
$Na_3Li(SO_4)_2, 6H_2O$				$Na_4Li_2(SO_4)_3, 9H_2O$				$Na_2Li_8(SO_4)_5, 5H_2O$			

Troost vermochte die Doppelsalze nicht zu erhalten.

D. *Lithium-Natriumselenat.* — Aus einer Lösung gleicher Moleküle von Natrium- und Lithiumselenat. Gleicht dem Sulfat, Doppelbrechung negativ. a : c = 1 : 0.90286. Beobachtete Formen: (0001), $(10\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(44\bar{1}3)$. $(10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$ = *77°20′; $(02\bar{2}1) : (2\bar{2}01)$ = 102°22′; $(10\bar{1}1) : (02\bar{2}1)$ = 51°12′; $(10\bar{1}1) : (20\bar{2}\bar{1})$ = 69°44′; $(10\bar{1}1) : (0001)$ = 46°15′; $(02\bar{2}1) : (0001)$ = 64°33′; $(02\bar{2}1) : (44\bar{8}3)$ = 27°8′. Traube (*N. Jahrb. Miner.* **1894**, 1, 185).

		Traube.
Li_2O	3.19	2.94
$3Na_2O$	19.79	20.02
$4SeO_3$	54.04	55.37
$12H_2O$	22.98	23.24
$(Li_2SeO_4, 3H_2O), 3(Na_2SeO_4, 3H_2O)$	100.00	99.57

E. *Lithium-Natriumorthophosphat.* — Man trägt in die Schmelze von Natriumortho- oder -pyrophosphat Lithiumphosphat oder -chlorid ein. Meist abgebrochene Prismen, löslich in verdünnten Säuren. Ouvrard (*Compt. rend.* **110**, 1334). — Versetzt man ein lithiumhaltiges Gemisch von Alkalisalzen mit Phosphorsäure und ein wenig Natriumkarbonat, oder ein Lithiumsalz mit Natriumphosphat, so trübt sich die Flüssigkeit beim Verdunsten, und nach völligem Eintrocknen hinterbleibt beim Behandeln mit kaltem W. das Doppelsalz als weißes, leichtes Pulver, welches in der an Natriumphosphat reichen Mutterlauge unlöslich ist und mit kaltem Wasser nicht ganz ohne Verlust gewaschen werden kann. Es scheint sich meist erst beim Eintrocknen der Masse zu bilden. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in warmem W., schmilzt vor dem Lötrohr zu einer durchsichtigen Kugel, die beim Erstarren weiß und undurchsichtig wird, und enthält auf 1 Mol. Li_2O, $1Na_2O$ und 1 Mol. P_2O_5. Berzelius (*Pogg.* **4**, 245). Dieses Salz, durch Vermischen von Lithiumchlorid mit glasiger Phosphor-

säure und Na_2CO_3, oder mit Natriumphosphat und -karbonat und Abdampfen der alkalischen Flüssigkeit in einer Platinschale zur völligen Trocknis erhalten, ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser eine Verbindung von Li_3PO_4 mit Na_3PO_4, in welcher das Verhältnis von Natrium zu Lithium sehr wechselt, so daß auch die Menge des Doppelsalzes, welche aus 100 T. Lithiumchlorid erhalten wird, von 89 bis zu 143.6 T. schwankt. Auch enthält es nach RAMMELSBERG's späteren Angaben noch CO_2 und Wasser. Stets fällt seine Lösung in Salpetersäure auch nach starkem Glühen Silbernitrat gelb. RAMMELSBERG (*Pogg.* **66**, 86; *Berzel. J. B.* **26**, 219; *Pogg.* **102**, 441). W. MAYER (*s. beim Lithiumphosphat* S. 262) bestreitet die Existenz dieses Doppelsalzes; FRESENIUS erhielt (*Z. anal. Chem.* **1**, 42; *J. B.* **1861**, 842), aufs Genaueste nach RAMMELSBERG's späteren Angaben verfahrend, stets natriumfreies Li_3PO_4.

					RAMMELSBERG			
					früher		später	
			BERZELIUS.		a.	b.	c.	d.
Li_2O	30	12.82	16.15	Li_2O	32.15	21.89	26.89	23.25
Na_2O	62	26.49	23.55	Na_2O	7.84	28.38	14.89	20.36
P_2O_5	142	60.69	60.30	P_2O_5	58.67	52.58	55.72	54.39
$Li_2Na_2P_2O_7$	234	100.00	100.00		99.66	102.85	97.50	98.00

BERZELIUS trennte Natrium und Lithium als Chloride durch absoluten Alkohol, wobei etwas Natriumchlorid mit aufgelöst wurde. Aus seinen Angaben, daß 100 T. Doppelsalz 77.333 Karbonate und 90.2 Chloride gaben, läßt sich das Verhältnis von Natrium zu Lithium nicht berechnen, da 90.2 T. NaCl 81.72 Na_2CO_3, dieselbe Menge LiCl 78.6 Li_2CO_3 entsprechen. Er scheint später (*Berzel. J. B.* **26**, 219) das Salz für ein Pyrophosphat zu halten, wofür dann noch folg. nicht völlig unzweideutige Angabe (*Lehrb.*, 3. Aufl., **4**, 192) spricht: „Vermischt man das Lithiumsalz mit a-phosphors. Natron, so setzt sich beim Abdampfen mehr ab als mit dem b-phosphors. Salz ($Na_4P_2O_7$ oder $Na_2H_2P_2O_7$? KRAUT), allein das Endresultat ist ganz dasselbe, und das geglühte Doppelsalz, welches im Glühen weder schmilzt noch zusammenbackt, ist ebenso schwerlöslich, wie das ungeglühte." Aus den Angaben von KRAUT, NAHNSEN und CUNO (vgl. unten) scheint mit noch größerer Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß BERZELIUS wirklich ein Pyrophosphat unter den Händen hatte. Vier andere (ältere) Analysen von RAMMELSBERG gaben Zahlen, welche für Na_2O und Li_2O zwischen den angeführten liegen, die Summe steigt bis 104.54%. Seine später dargestellten Salze enthielten noch: c 1.37 CO_2, 1.64 H_2O (Summe 100.51), d 1.08 CO_2, 2.00 H_2O (Summe 101.08). Er hält trotzdem die Richtigkeit seiner Angaben aufrecht.

F. *Lithium-Natriumpyrophosphat.* a) Li_2O,Na_2O,P_2O_5. — 1. Vgl. E, BERZELIUS. — 2. Fällt beim Kochen einer Mischung gleicher Moleküle Lithiumchlorid und Natriumpyrophosphat aus. — Nach 2. kristallinischer Niederschlag, wasserhaltig, in kochendem Wasser etwas löslich. Verhält sich beim Schmelzen wie das Salz von BERZELIUS. KRAUT, NAHNSEN und CUNO (*Ann.* **182**, 168).

			Entwässert.			
			NAHNSEN.		CUNO.	
			1.	2.	3.	4.
Li_2O	30	12.82	13.61	13.75	14.61	12.97
Na_2O	62	26.49	25.36		23.68	
P_2O_5	142	60.69	61.03	61.24	61.76	60.97
Li_2O,Na_2O,P_2O_5	234	100.00	100.00		100.05	

b) $3Li_2O,Na_2O,2P_2O_5$. *α) Wasserfrei.* — Man trägt in eine Schmelze von Natriummetaphosphat Lithiumkarbonat oder -chlorid ein. Kleine, abgeplattete, wahrscheinlich klinorhombische Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. OUVRARD (*Compt. rend.* **110**, 1334).

β) Wasserhaltig. — Wie das Salz a), jedoch aus 2 Mol. LiCl und 1 Mol. Natriumpyrophosphat. Eigenschaften vgl. Salz a). Der Wassergehalt schwankt zwischen 9.57 und 16.02%. KRAUT, NAHNSEN und CUNO.

			Entwässert.			
			Nahnsen.		Cuno.	
			1.	2.	3.	4.
$3Li_2O$	90	20.64	20.54	21.68	21.85	[illegible]
Na_2O	62	14.22	14.78	12.90		
$2P_2O_5$	284	65.14	65.30	65.60	65.98	[illegible]
$3Li_2O,Na_2O,2P_2O_5$	436	100.00	100.62	100.18		

c) $5Li_2O,Na_2O,3P_2O_5$. — Wie das Salz F a) jedoch aus 5 Mol. LiCl und 1 Mol. $Na_2P_4O_7$. Wassergehalt zwischen 12.68 und 42.53 % schwankend. Kraut, Nahnsen u. Cuno.

			Entwässert.			
			Nahnsen.		Cuno.	
			1.	2.	3.	4.
$5Li_2O$	150	23.51	23.81	23.68	23.63	24.24
Na_2O	62	9.72	9.46		10.11	9.81
$3P_2O_5$	426	66.77	66.73		66.43	66.14
$5Li_2O,Na_2O,3P_2O_5$	638	100.00	100.00		100.17	100.19

d) $4Li_2O,6Na_2O,5P_2O_5$. — Wie das Salz a), jedoch aus 1 Mol. LiCl und 2 Mol. $Na_4P_2O_7$. Eigenschaften wie die des Salzes a). Verliert beim Schmelzen 2 bis 2.15 % H_2O. Kraut, Nahnsen und Cuno.

			Entwässert.	
			Nahnsen.	Cuno.
$4Li_2O$	120	9.98	10.18	10.10
$6Na_2O$	372	30.95	31.07	31.12
$5P_2O_5$	710	59.07	59.28	59.16
$4Li_2O,6Na_2O,5P_2O_5$	1202	100.00	100.53	100.38

Nach Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* 1883, 21) sind diese Körper isomorphe Mischungen. Als er den aus 1 Mol. Natriumpyrophosphat und 6 Mol. Lithiumacetat entstandenen Niederschlag in Essigsäure löste, erhielt er ähnliche Verbindungen der Zusammensetzung $R_4P_2O_7,2H_2O$ mit Na : Li = 1 : 16; $R_4P_2O_7,5H_2O$ mit Na : Li = 1 : 5; $R_4P_2O_7,H_2O$ mit Na : Li = 1 : 4.

G. *Lithium-Natriummetaphosphat.* $Li_2O,2Na_2O,3P_2O_5$. — Man knetet unlösliches Lithiummetaphosphat in einer Natriumbromidlösung und trennt die entstehende kautschukartige Masse nach 24 Stunden vom Natriumbromid durch Auspressen und Waschen mit Alkohol. Die Substanz enthielt ca. 3 ¹/₄ Mol. Kristallwasser. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2], 45, 443). Derselbe betrachtet das Salz als Dilithiumtetranatriumhexametaphosphat.

		Tammann.
Li_2O	5.18	5.20
$2Na_2O$	21.40	21.01
$3P_2O_5$	73.42	73.79
$Li_2O,2Na_2O,3P_2O_5$	100.00	100.00

H. *Lithium-Natriumtartrat.* $LiNaH_4C_4O_6,2H_2O$. — Durch Sättigen von Natriumhydrotartrat mit Li_2CO_3. Lange, rektanguläre Säulen mit oft schief aufgesetzter Endfläche. Nur oberflächlich verwitternd, ll. in W. Gmelin, Dulk (*Schw.* 64, 180, 193).

			Dulk.
$0.5Li_2O$	14.4	6.74	6.57
$0.5Na_2O$	31.2	14.61	14.72
$C_4H_4O_5$	132	61.80	
$2H_2O$	36	16.85	15.43
$LiNaH_4C_4O_6,2H_2O$	213.6	100.00	

Fritz Ephraim

Ergänzungen und Berichtigungen.

KALIUM.

Vorkommen. — Zu S. 2, Z. 1 v. o. — Nach einer Berechnung von CLARKE (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 414, enthält die zehn Meilen dicke feste Erdrinde 2.40% K, der Ozean 0.04%, im Mittel, einschl. der Luft 2.23%.

Colloidales Kalium. — Zu S. 6. — An die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm. Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eintauchen. In dieser befindet sich fein verteiltes K und darüber Ligroin, Ligroin-Naphtalin oder Aethyläther. Die Elektroden sind in Bewegung zu erhalten. Sobald der Strom geschlossen ist, beginnt ein heftiges Funkenspiel und die Lsg. färbt sich intensiv blauviolett. Sie ist jedoch außerordentlich instabil und läßt sich nur im Entstehungsmomente beobachten. SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3618).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 6, Z. 15 v. u. — Spez. Gew. des Kaliums bei

0—22.3°	22.3—56.5°	56.5—62.04°	62.04—78°	78—100°	100—157°
0.1876	0.1922	0.198	0.2137	0.2170	0.2245

Latente Schmelzwärme 13.61 Kal. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **7**, (1906) 168).

Zu S. 7, Z. 1 v. o. — Plastizität des Kaliums: SLATOWRATSKI u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 341).

Zu S. 7, Z. 16 v. o. — Siedep. bei 760 mm. 757.5°. RUFF u. JOHANNSEN (*Ber.* **38**, (1905) 3601). — Destilliert im Vakuum des Kathodenlichts bei 90°. KRAFFT u. BERGFELD (*Ber.* **38**, (1905) 254).

Zu S. 7, Z. 25 v. u. — Die spez. elektrische Leitfähigkeit zeigt einen Sprung bei 62.04°, dem Schmp. des K. Sie ist bei 0° 14.155; bei 130° 5.698. Der Temperaturkoeffizient ist beim festen K kleiner als beim geschmolzenen und beträgt etwa 0.005. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **5**, (1904) 406).

Zu S. 7, Z. 21 v. u. — Magnetische Kraft des Kaliums 0.632×10^{-6}. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **6**, (1905) 109).

Spektrum. — Zu S. 9, Z. 7 v. o. — KONEN u. HAGENBACH (*Physikal. Ztschr.* **4**, (1903) 801); RITZ (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 444); TROWBRIDGE (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) **14**, (1903) 243); DE WATTEVILLE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 346).

Zu S. 9, Z. 7 v. o. — Hinter LEHMANN schiebe ein: (*Physikal. Ztschr.* **5**, (1904) 823).

Reaktionen. — Zu S. 10, Z. 26 v. o. — Eine $5^{0}/_{0}$ige Lsg. von amino-β-[illegible]tolsulfosaurem Na, (Eikonogen), $C_{10}H_5(NH_2)^1(OH)^2(SO_3Na)^6$, fällt Kalium-[illegible]e mit derselben Empfindlichkeit wie $PtCl_4$ in glänzenden, orthorhom-[illegible]chen Platten; wenig lösl. in W., unl. in A. Die Reaktion tritt in verd. [illegible]g. langsam ein, in $1^{0}/_{0}$iger erst nach mehreren Stunden; sie wird durch [illegible]a-, NH_4-, Mg-, Fe- und Mn-Salze nicht gestört, wohl aber durch Co- und [illegible]i-Salze. ALVAREZ (*Chem. N.* **91**, (1905) 146; *Compt. rend.* **140**, 1186).

Zu S. 10, Z. 29 v. o. — Lies Orthonitrophenolkalium statt Orthophenolkalium.

Kaliumhydrid. KH. — Zu S. 11, Z. 13 v. u. — Reagiert bereits beim Schmp. des NH_3 heftig damit nach $KH + NH_3 = KNH_2 + H_2$. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 842).

Kaliumsuboxyd. — Zu S. 12, Z. 17 v. u. — ließ S. 22 statt S. 21.

Kaliumhydroxyd. — Zu S. 13, Z. 13 v. u. — HEIBLING (*D. R.-P.* 160967) gewinnt Aetzlaugen durch Elektrolyse von Alkalichloridlsg. mittels Anoden aus versilbertem Blei und Kathoden aus Kohle, ohne Diaphragma. Das entstehende Cl wird als AgCl gebunden, der Wasserstoff aufgefangen und zur Konzentration der abzulassenden Lauge verbrannt. Später werden die Pole umgekehrt und so das AgCl wieder zu Ag reduziert.

Zu S. 14, Z. 8 v. o. — Technisch ist die Kaustifizierung praktisch vollständig, wenn man zunächst mit Aetzkalk kaustifiziert und dann die abgezogene klare Lsg. mit $Sr(OH)_2$ behandelt. BODLÄNDER, LUCAS (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 186).

Zu S. 16, Z. 5 v. o. — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

$KOH,2H_2O$. — Zu S. 17, Z. 13 v. o. — Kristallisierte in gut ausgebildeten Kristallen, als in mit KOH entwässerten Aether eine neue Stange KOH eingestellt und etwas W. hinzugegeben wurde. Enthielt $61.8^{0}/_{0}$ KOH, Rechn. 60.91. DITZ (*Oesterr. Chem. Ztg.* **7**, (1904) 53).

Lösung von KOH. — Zu S. 19, Z. 18 v. o. — Ueber Oberflächenspannung: CHRISTIANSEN (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 382).

Zu S. 20, Z. 9 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161). Temperat.-Koeff. der Leitfähigkeit: *ibid.* **26**, (1885) 161); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1895); KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1898).

Zu S. 20, Z. 13 v. o. — Brechungsindex der Lsg., CHÉVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Kaliumamid. KNH_2. — Zu S. 26, Z. 22 v. o. — Durch Einleiten von O in eine Lsg. von KNH_2 in flüss. NH_3 bildet sich Hydroxyd, Nitrit und etwas Nitrat, nach: $2KNH_2 + O_2 = KNO_2 + KOH + NH_3$. RENGADE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1183).

Kaliumammonium. $K_2N_2H_6$. — Zu S. 26 u. 27. — Löst sich bei 0° in cr. 4.31 T. flüss. NH_3. Es ist fest, die Farbe schwankt je nach Art des Einfalles des Lichtes zwischen kupferrot und messinggelb. Die Molekulargewichtsbestimmung in flüss. NH_3 führt zu der Formel $(KNH_3)_2$. Löst Na bei 0° allmählich auf, beim Verdunsten des NH_3 bei gew. Temp. hinterbleibt dann eine Legierung von KNa. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, (1906) 5). Daselbst auch über die Dissoziationsspannung bei verschiedenen Tempp. und über Löslungskoeffizienten.

Ergänzungen und Berichtigungen.

KALIUM.

Vorkommen. — Zu S. 2, Z. 1 v. o. — Nach einer Berechnung von CLARKE (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 414, enthält die zehn Meilen dicke feste Erdrinde 2.40% K, der Ozean 0.04%, im Mittel, einschl. der Luft 2.23%.

Colloidales Kalium. — Zu S. 6. — An die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm. Schlagweite wird ein Glaskondensator von 225 qcm Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eintauchen. In dieser befindet sich fein verteiltes K und darüber Ligroin, Ligroin-Naphtalin oder Aethyläther. Die Elektroden sind in Bewegung zu erhalten. Sobald der Strom geschlossen ist, beginnt ein heftiges Funkenspiel und die Lsg. färbt sich intensiv blauviolett. Sie ist jedoch außerordentlich instabil und läßt sich nur im Entstehungsmomente beobachten. SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3618).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 6, Z. 15 v. u. — Spez. Gew. des Kaliums bei

0—22.3°	22.3—56.5°	56.5—62.04°	62.04—78°	78—100°	100—157°
0.1876	0.1922	0.198	0.2137	0.2170	0.2245

Latente Schmelzwärme 13.61 Kal. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **7**, (1906) 168).

Zu S. 7, Z. 1 v. o. — Plastizität des Kaliums: SLATOWRATSKI u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 341).

Zu S. 7, Z. 16 v. o. — Siedep. bei 760 mm. 757.5°. RUFF u. JOHANNSEN (*Ber.* **38**, (1905) 3601). — Destilliert im Vakuum des Kathodenlichts bei 90°. KRAFFT u. BERGFELD (*Ber.* **38**, (1905) 254).

Zu S. 7, Z. 25 v. u. — Die spez. elektrische Leitfähigkeit zeigt einen Sprung bei 62.04°, dem Schmp. des K. Sie ist bei 0° 14.155; bei 130° 5.698. Der Temperaturkoeffizient ist beim festen K kleiner als beim geschmolzenen und beträgt etwa 0.005. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **5**, (1904) 406).

Zu S. 7, Z. 21 v. u. — Magnetische Kraft des Kaliums 0.632×10^{-6}. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **6**, (1905) 109).

Spektrum. — Zu S. 9, Z. 7 v. o. — KONEN u. HAGENBACH (*Physikal. Ztschr.* **4**, (1903) 801); RITZ (*Ann. Phys.* [4] **12**, (1903) 444); TROWBRIDGE (*Americ. J. sci.* (*Sill.*) **14**, (1903) 243); DE WATTEVILLE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 346).

Zu S. 9, Z. 7 v. o. — Hinter LEHMANN schiebe ein: (*Physikal. Ztschr.* **5**, (1904) 823).

Reaktionen. — Zu S. 10, Z. 26 v. o. — Eine $5^0/_0$ige Lsg. von amino-β-naphtolsulfosaurem Na, (Eikonogen), $C_{10}H_5(NH_2)^1(OH)^2(SO_3Na)^6$, fällt Kaliumsalze mit derselben Empfindlichkeit wie $PtCl_4$ in glänzenden, orthorhombischen Platten; wenig lösl. in W., unl. in A. Die Reaktion tritt in verd. Lsg. langsam ein, in $1^0/_0$iger erst nach mehreren Stunden; sie wird durch Na-, NH_4-, Mg-, Fe- und Mn-Salze nicht gestört, wohl aber durch Co- und Ni-Salze. ALVAREZ (*Chem. N.* **91**, (1905) 146; *Compt. rend.* **140**, 1186).

Zu S. 10, Z. 29 v. o. — Lies Orthonitrophenolkalium statt Orthophenolkalium.

Kaliumhydrid. KH. — Zu S. 11, Z. 13 v. u. — Reagiert bereits beim Schmp. des NH_3 heftig damit nach $KH + NH_3 = KNH_2 + H_2$. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 842).

Kaliumsuboxyd. — Zu S. 12, Z. 17 v. u. — ließ S. 22 statt S. 21.

Kaliumhydroxyd. — Zu S. 13, Z. 13 v. u. — HEIBLING (*D. R.-P.* 160967) gewinnt Aetzlaugen durch Elektrolyse von Alkalichloridlsg. mittels Anoden aus versilbertem Blei und Kathoden aus Kohle, ohne Diaphragma. Das entstehende Cl wird als AgCl gebunden, der Wasserstoff aufgefangen und zur Konzentration der abzulassenden Lauge verbrannt. Später werden die Pole umgekehrt und so das AgCl wieder zu Ag reduziert.

Zu S. 14, Z. 8 v. o. — Technisch ist die Kaustifizierung praktisch vollständig, wenn man zunächst mit Aetzkalk kaustifiziert und dann die abgezogene klare Lsg. mit $Sr(OH)_2$ behandelt. BODLÄNDER, LUCAS (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 186).

Zu S. 16, Z. 5 v. o. — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

$KOH,2H_2O$. — Zu S. 17, Z. 13 v. o. — Kristallisierte in gut ausgebildeten Kristallen, als in mit KOH entwässerten Aether eine neue Stange KOH eingestellt und etwas W. hinzugegeben wurde. Enthielt $61.8^0/_0$ KOH, Rechn. 60.91. DITZ (*Oesterr. Chem. Ztg.* **7**, (1904) 53).

Lösung von KOH. — Zu S. 19, Z. 18 v. o. — Ueber Oberflächenspannung: CHRISTIANSEN (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 382).

Zu S. 20, Z. 9 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161). Temperat.-Koeff. der Leitfähigkeit: *ibid.* **26**, (1885) 161); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1895); KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1898).

Zu S. 20, Z. 13 v. o. — Brechungsindex der Lsg., CHÉVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Kaliumamid. KNH_2. — Zu S. 26, Z. 22 v. o. — Durch Einleiten von O in eine Lsg. von KNH_2 in flüss. NH_3 bildet sich Hydroxyd, Nitrit und etwas Nitrat, nach: $2KNH_2 + O_2 = KNO_2 + KOH + NH_3$. RENGADE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1183).

Kaliumammonium. $K_2N_2H_6$. — Zu S. 26 u. 27. — Löst sich bei 0° in cr. 4.31 T. flüss. NH_3. Es ist fest, die Farbe schwankt je nach Art des Einfalles des Lichtes zwischen kupferrot und messinggelb. Die Molekulargewichtsbestimmung in flüss. NH_3 führt zu der Formel $(KNH_3)_2$. Löst Na bei 0° allmählich auf, beim Verdunsten des NH_3 bei gew. Temp. hinterbleibt dann eine Legierung von KNa. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, (1906) 5). Daselbst auch über die Dissoziationsspannung bei verschiedenen Tempp. und über Lösungskoeffizienten.

RUFF u. GEISEL (*Ber.* 39, (1906) 828) haben neuerdings nachgewiesen, daß das „Kaliumammonium“ und ebenso auch die anderen Alkalimetallammoniumverbindungen, nichts anderes sind als Gemische von Metall mit der Lsg. des Metalls in NH_3. Durch Abpressen durch ein Tuch gelang es, Metall und Lsg. voneinander zu trennen, beim $NaNH_3$ führte auch Zentrifugieren zum Ziel. Das von JOANNIS in den Verbb. angenommene Verhältnis von 1:1 für Metall:NH_3 ist ein willkürliches.

1 Grammatom K löst sich bei 0° in 4.74 Mol. NH_3; bei —50° in 4.79 Mol. NH_3; bei —100° in 4.82 Mol. NH_3. — Die Lsg. zersetzt sich bei Zimmertemp. in 2—3 Tagen nach $K + NH_3 = KNH_2 + H$, bei höherer Temp. rascher, jedoch auch bei —60° in wenigen Stunden wenn man Platinasbest hinzufügt. RUFF u. GEISEL.

Untersalpetrigsaures Kalium. $K_2N_2O_2$. — Zu S. 28, Z. 11 v. o. — 6. Aus NO und alkal. Kaliumstannitlösung bei langsamem Reaktionsverlauf. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* 47. (1885) 419).

Kaliumnitrit. KNO_2. — Zu S. 30, Z. 1 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: NIEMENTOWSKI-ROSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* 22, (1897) 147).

Salpetersaures Kalium. KNO_3. — Zu S. 32, Z. 3 v. o. — Nach WALLERANT (*Compt. rend.* 140, (1905) 264) wandelt sich das bei gewöhnlicher Temp. rhombische Kaliumnitrat bei 129° in eine rhomboedrische Modifikation (α) um, welche beim Abkühlen in eine andere, gleichfalls rhomboedrische Modifikation (β) übergeht. β kann nicht direkt aus der ursprünglichen rhombischen Form gewonnen werden. Es unterscheidet sich von α) durch die Stärke der Doppelbrechung in zur optischen Achse schiefen Schnitten.

Zu S. 32, Z. 35 v. o. — Rhombisch: a:b:c = 0.591:1:0.701. Beobachtete Formen: [illegible]; außerdem noch einige Brachydomen mit großer c-Achse. [illegible] = 48°38'; (111):(111) = 88°20'; [illegible]. MILLER. Unvollkommene Spaltbarkeit nach p und b. Ebene der opt. Achsen [illegible]; negative Doppelbrechung. Die trigonale Form des Salpeters zeigt Rhomboeder von [illegible] Flächenwinkel. MILLER.

Zu S. 32, Z. [illegible] v. u. — Ueber [illegible]: TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* 53, (1905) 1).

Zu S. 32, Z. 22 v. u. — Ueber Zusammenkristallisieren mit NH_4NO_3 aus dem Schmelzfluß: WALLERANT (*Compt. rend.* 142, (1906) 100). Durch Kristallisation aus Lsg. bei gewöhnlicher Temp. bilden sich drei Arten von Mischkristallen, 1. isomorphe mit KNO_3, 2. [illegible] 3. [illegible] mit NH_4NO_3. WALLERANT (*Compt. rend.* 142, (1906) 168).

Zu S. 32, Z. 3 v. u. — [illegible]. MESLIN (*Compt. rend.* 140, (1905) [illegible]). — [illegible] von [illegible] KNO_3. BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* [illegible]).

Zu S. [illegible] — [illegible] der Lsg. CHÉVENEAU (*Compt. rend.* 138, [illegible]).

Zu S. [illegible] — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* 6, [illegible] Leipzig 1898). — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit [illegible] (*Americ. Chem. J.* 34, (1905) 357). [illegible] *Dissertat.* Straßburg 1895).

Zu S. [illegible] — [illegible] in flüss. HCN: LESPIEAU (*Compt.* [illegible]).

Zu S. [illegible] — [illegible]geschwindigkeit: GRAHAM (*Z. physik. Chem.* [illegible]).

[illegible] KNS. — Zu S. 44, Z. 27 v. u. — Nur konz. Lsgg. von [illegible] die berechnete Menge H_2S auf, während verdünntere je [illegible] absorbieren. BILZ u. WILKE-DÖRFURT [illegible].

Zu S. [illegible] — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: BOCK (*Wiedem. Ann.* 30, (1887) 631).

Hydroschwefligsaures Kalium. $K_2S_2O_4$. — Zu S. 46, Z. 8 v. o. — 3. Man läßt SO_2 auf metallisches K oder eine Legierung desselben einwirken unter Anwendung von mit dem K nicht reagierenden Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie Aether: $2K + 2SO_2 = K_2S_2O_4$. BAD. ANILIN- u. SODAFABR. (*D. R.-P.* 148125).

Zu S. 46, Z. 16 v. o. —

	berechn.	BAZLEN. gefund.
K	30.07	30.58
S	24.62	24.58

Schwefligsaures Kalium. K_2SO_3. — Zu S. 46, Z. 26 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: BARTH (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 176).

Schwefligsaures Kalium, saures. $KHSO_3$. — Zu S. 47, Z. 16 v. o. — Man leitet in eine siedende Lsg. von KOH, K_2CO_3 oder $KHCO_3$ so lange SO_2 ein, bis dieselbe das spez. Gew. 1.460 zeigt, und läßt abkühlen. BOAKE u. ROBERTS (*Engl. Pat.* 5882 v. 13. Mai 1885).

Zu S. 47, Z. 24 v. u. — Monoklin, a : b : c = 0,927 : 1 : 2.292; β = 94°46′. Beob. Formen: a {100}, c {001}, p {110}, r {101}, ϱ {105}, s {$\bar{1}$03}, o {$\bar{1}$21}; (110) : (1$\bar{1}$0) = *85°30′; (110) : (001) = *86°30′; ($\bar{1}$10) : (101) = *46°50′; (001) : (101) = 63°55′; ($\bar{1}$21) : ($\bar{1}\bar{2}$1) = 120°56′; prismatisch nach der c-Achse mit starker Streifung. MARIGNAC.

Zu S. 47, Z. 12 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: BARTH (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 176).

Pyroschwefligsaures Kalium. $K_2S_2O_5$. — Zu S. 48, Z. 19 v. o. — Monoklin. a : b : c = 1.4628 : 1 : 1.2227; β = 131°45′. Beobachtete Formen: c {001}, m {110}, n {210}, r′ {$\bar{1}$01}, s {102}, o {$\bar{1}$12}, x {211}, y {$\bar{3}$11}. Tafelig nach c. (110) : (1$\bar{1}$0) = *95°00; (110) : (001) = *63°16′; (001) : ($\bar{1}$01) = 54°35′; (001) : (102) = 13°43′; ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 60°16′. Stets Zwillinge nach c; vollkommen spaltbar nach c. MARIGNAC.

Schwefelsaures Kalium. K_2SO_4. — Zu S. 50, Z. 5 v. u. — Triboluminescenz und Kristallolumineszenz: GERNEZ (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1337); TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 1).

Zu S. 50, Z. 3 v. u. — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

Zu S. 51, Z. 1 v. o. — Schmp. 1050°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357) 1074° HÜTTNER u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215).

Zu S. 52, Z. 16 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161); KLEIN (*Wiedem. Ann.* **27**, (1886) 151); WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49. — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 357); KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 161); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1895). — Dissoziation in wssr. Lsg.: KÜMMELL (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 94; DRUCKER (ebenda, 211).

Saures Kaliumsulfat. $3K_2SO_4,H_2SO_4$. — Zu S. 55 oben. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.769 : 1 : 2.628; β = 102°42′. Beobachtete Formen: c {001}, a {100}, ϱ {10$\bar{1}$}, q {011}, o {111}, ω {11$\bar{1}$}. (001) : (100) = 77°19′; (001) : ($\bar{1}$01) = *65°4′; (001) : (111) = *65°45′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *105°4′; (001) : (011) = 68°41′. Durch komplizierten Zwillingsbau erhalten die Kristalle oft ein pseudohexagonales Aussehen. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 161).

Saures Kaliumsulfat. $KHSO_4$. — Zu S. 56, Z. 26 v. u. — Rhombisch. a : b : c = 0.861 : 1 : 1.9347. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, p {210}, q {011}, g′ {210}, r {101}, ϱ {102}, o {111}, x {113}. (210) : (2$\bar{1}$0) = 46°36′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 125°20′; (101) : ($\bar{1}$01) = 132°00′; (001) : (111) = *71°22′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 76°24′; (111) : $\bar{1}$11) = *91°48′. Ebene der opt Achsen {010}. MARIGNAC.

Zu S. 57, Z. 14 v. o. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145); BARTH (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 176). — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°. JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 357); KOHLRAUSCH u. HOLBORN (*Leitvermög. der Elektrolyte*, Leipzig 1898).

Perschwefelsaures Kalium. $K_2S_2O_8$. — Zu S. 60, Z. 16 v. o. — Ueber Leitfähigkeit auch BREDIG (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 230).

Dithionsaures Kalium. $K_2S_2O_6$. — Zu S. 62, Z. 23 v. o. — Hexagonal: a : c = 1 : 0.6467. Beobachtete Formen: r{100}, s$\{\bar{1}22\}$, m$\{21\bar{1}\}$, n$\{10\bar{1}\}$, c{111}. (111) : (100) = *36°45'; (100) : $(1\bar{1}0)$ = 58°57'; (100) : $1\bar{2}1)$ = 72°36'; (100) : $(2\bar{1}\bar{2})$ = 34°48'. WEISS (*Ber. Wien Akad.* **37**, (1859) 371).

Trithionsaures Kalium. $K_2S_3O_6$. — Zu S. 63, Z. 19 v. o. — Rhombisch, a : b : c = 0.7164 : 1 : 0.4245. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, n{210}, q{011}, s{121}. Dünnprismatisch nach der c-Achse. s schmal und gekrümmt. (110) : $(1\bar{1}0)$ = 71°14'; (210) : $(2\bar{1}0)$ = *39°25'; (011) : $(0\bar{1}1)$ = *46°00'; (121) : $(1\bar{2}1)$ = 82°18'; (121) : $(\bar{1}21)$ = 48°36'. DE LA PREVOSTAYE.

Tetrathionsaures Kalium. $K_2S_3O_6$. — Zu S. 64, Z. 27 v. o. — 5. Entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von $Na_2S_2O_3$ und KJ oder auf das Natriumkaliumthiosulfat $SO_2.ONa.SK,2K_2O$ (vgl. S. 464). SCHWICKER (*Ber.* **22**, (1889) 1735).

Imidodisulfinsaures Kalium, Kaliumimidosulfit. $HN(SO_2K)_2$. — Zu S. 68, statt Z. 24 bis 27 v. u. — Die Lsg. des analogen Ammoniumsalzes in 70 %igem A. wird so lange mit alkoholischem KOH versetzt, bis Lakmuspapier dauernd gebläut wird. — Scheidet sich in glimmerigen, kleinen Kristallen aus, die auch nach dem Waschen mit A. basisch reagieren, vielleicht infolge eines Gehaltes an basischem Salz. Sehr lösl. in W., von schwefeligem Geschmack; Reaktionen wie die des Ammoniumsalzes. DIVERS u. OGAWA (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1099; *J. Coll. Sci Tokyo* 17, Teil 1).

		DIVERS u. OGAWA.
2K	35.29	35.17
2S	28.96	28.88
N	6.33	6.84
HO_5	29.42	—
$HN(SO_2K)_2$	100.00	

Amidosulfonsaures Kalium. $NH_2.SO_3K$. — Zu S. 70, Z. 15 v. o. — Die Analyse der Verbindung steht irrtümlich hinter G.

Auf S. 78 ist einzuschieben vor J., Z. 2 v. u.:

HH. *Hydroxylamin-iso-disulfonsaures Kalium.* — a) *Neutrales.* $NH\begin{matrix}\diagup O.SO_2.OK \\ \diagdown SO_2.OK\end{matrix}$ — Das Verseifungsprodukt der Hydroxylamintrisulfonsäure, deren Formel jetzt endgültig als $HO.SO_2.ON(SO_2.OH)_2$ (HAGA) betrachtet werden muß, ist nicht, wie S. 81 angenommen wurde, Hydroxylaminmonosulfonsäure resp. deren K-Salz, sondern eine dazu isomere Verbindung. — Man löst hydroxylamintrisulfonsaures Kalium in seinem doppelten Gewicht heißen W., gibt zur Einleitung der Spaltung einige Tropfen HCl hinzu und läßt erkalten. — Scheidet sich in harten Kristallen ab, die ziemlich schwer l. in k. W. sind, und unterscheidet sich von der isomeren Verbindung durch das Fehlen von Kristallwasser, ferner dadurch, daß es in lauwarmer wssr. Lsg. von PbO_2 nicht in das violette nitrosodisulfonsaure (peroxylaminsulfonsaure) Kalium (S. 78) übergeführt wird, sodann, daß es bei 100° ganz unverändert bleibt und keinen sauer reagierenden Körper ergibt. Ist gegen warmes W. und geringe Mengen HCl viel widerstandsfähiger, als das isomere Salz. Bei längerem Kochen mit Säure bildet sich H_2SO_4 und $NH_2.OH$. Intermediär entsteht die Isomonosulfonsäure. RASCHIG (*Ber.* **39**, (1906) 245).

b) *Basisches.* $\begin{matrix}KO.O_2S\\K\end{matrix}\!>\!N.O.SO_2.OK,H_2O$. — Man löst 27 g des vorigen in 50 ccm sd. W., fügt 100 ccm konz. Kalilauge hinzu und läßt erkalten. RASCHIG.

Peroxylaminsulfonsaures Kalium. $N_2O_2(SO_3K)_4$. — Zu S. 78, Z. 1 v. u. — Nitrosodisulfosaures Kalium. RASCHIG.

Zu S. 80, Z. 8 v. o. — DIVERS (*Ber.* **38**, (1905) 1874), hält die Formel von HAGA für die richtige, da sowohl bei der Spaltung durch K_2SO_3 als auch bei derjenigen durch H_2O Derivate des dreiwertigen Stickstoffs entstehen. Die Spaltung mit W. verläuft nach: $2N_2O_2(SO_3K)_4 + H_2O = HNO_2 + 2(SO_3K)O.N(SO_3K)_2 + HO.N(SO_3K)_2$.

Hydroxylaminmonosulfonsaures Kalium. $HONH.SO_3K$. — Zu S. 81, Z. 11 v. u. — Aus drei Molekülen Metasulfit und knapp zwei Mol. Nitrit unter Eiskühlung. — Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit KCl. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **65**, 523). — Am besten, indem man molekulare Mengen von KNO_2 und KOH oder K_2CO_3 bei wenig über 0° mit SO_2-Gas behandelt, bis die Lsg. gerade neutral ist. Scheidet sich dabei als Kristallpulver aus. DIVERS u. HAGA.

Zu S. 82, Z. 10 v. o. — Beim Eindampfen mit Kaliumkarbonat oder -acetat bildet sich basischeres Salz. DIVERS u. HAGA (*J. Chem. Soc.* **65**, 523).

Auf S. 82, hinter Z. 24 v. o. ist einzuschieben:

LL. *Hydroxylamin-iso-monosulfonsaures Kalium.* $H_2N.O.SO_2.OK$. — Ein bisher nur in Lsg. erhaltenes Verseifungsprodukt des Hydroxylamin-isodisulfonsauren Kaliums (vgl. S. 482). Die Lsg. macht, besonders beim Erwärmen, aus KJ Jod frei. Der Körper kann aufgefaßt werden als das Amid der Caro'schen Säure (vgl. Bd. I. 1). RASCHIG (*Ber.* **39**, (1906) 245).

Stickoxydschwefligsaures Kalium. K_2SO_3,N_2O_2. — Zu S. 83, Z. 16 v. u. — Weitere Gründe hierfür: DIVERS (*Ber.* **38**, (1905) 1875); ferner LACHMANN u. THIELE (*Ann.* **288**, (1895) 267).

Saures Kaliumselenat. $KHSeO_4$. — Zu S. 88, Z. 21 v. o. — Rhombisch, a : b : c = 0.5173 : 1 : 0.4480. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, q {011}, q' {021}, o {111}, x {131}, Tafelig nach b. (011) : (0$\bar{1}$1) = 48°16'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 83°44'; (111) : $\bar{1}$11) = 76°46'; (111) : (010) = *71°18'. TOPSOE (*Kryst. Chemie*).

Selendithionsaures Kalium. — Zu S. 88, Z. 11 v. u. — Lies K_2SeSO_6 statt K_2SeSO_3.

Selentrithionsaures Kalium. $K_2SeS_2O_6$. — Zu S. 89, Z. 8 v. o. Monoklin, a : b : c = 1.5050 : 1 : 0.6447; β = 93°26'. Beobachtete Formen: a {100}, p {110}, r {101}, r' {$\bar{1}$01}, o {121}. Prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *112°42'; (101) : $\bar{1}$01) = 46°19'; (121) : (1$\bar{2}$1) = *98°22'; (121) : (110) = *37°54'. RATHKE.

Fluorkalium. KFl. — Zu S. 89, Z. 16 v. u. — Schmp. 885°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 235). — Ueber Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49); KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145).

Fluorkalium, einfach-saures. KFl.HFl. — Zu S. 90, Z. 30 v. o. — Tetragonal, a : c = 1 : 0.6008. Beobachtete Formen: c {001}, p {110}, o {111}. (001) : (111) = 40°22'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 54°30'. SÉNARMONT. — Ueber Leitfähigk.: WALDEN.

Chlorkalium. KCl. — Zu S. 91, Z. 7 v. u. — lies (S. 99) anstatt (S. 95).

Zu S. 93, Z. 11 v. o. — Ueber eine technisch zweckmäßige Art der Kristallisation von Rohlauge: MAURER (*D. R.-P.* 166558).

Zu S. 95, Z. 7 v. o. — Ueber Lichterscheinung beim Kristallisieren: TRAUTZ (*Z. physikal. Chem.* **53**, (1905) 1).

Zu S. 95, Z. 14 v. o. — Spez. Gew. bei 23.4° 1.951. BUCHANAN (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 122).

Zu. S. 95, Z. 24 v. o. — Schmp. 790°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357); 778° HÜTTNER u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215).

Zu S. 95, Z. 7 v. u. — Löslichkeit in der Nähe des eutektischen Punktes und Verlauf der Eiskurve, MEUSSER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 79):

t°	+18.5	+11.5	+7.5	+2.5	—1	—4.5	—9	—8.5	—8	—7	—6	—5.5
g KCl in 100 g Lsg.	25.0	23.8	23.0	22.2	21.4	20.6	19.3	17.7	16.7	14.9	13.6	12.5
g KCl in 100 g W.	33.3	31.2	29.8	28.4	27.2	25.9	23.9	21.5	20.0	17.5	15.7	14.3

Zu S. 96, Z. 24 v. o. — Ueber Diffusionsgeschwindigkeit: GRAHAM (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 257). Brechungsindex der Lsg.: CHÊVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483). — Die Gefrierpunktserniedrigung für unter 0.1 normale Lsgg. wird sehr genau wiedergegeben durch die Formel: $3.5605N—0.98196N^2$, worin N die Normalität bedeutet. Für konzentriertere Lsgg. ergaben sich folgende Werte:

Normalität:	0.339	0.259	0.201	0.151
Molek. Gefrierp.-Erniedr.:	3.341°	3.369°	3.386°	3.414°

JAHN (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 129).

Zu S. 96, Z. 29 v. o. — Leitfähigkeit in Acetamid: WALKER u. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1597).

Zu S. 96, Z. 32 v. o. — Leitfähigk. in W.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 161); OSTWALD (*Allgem. Chemie*, Leipzig 1893); KOHLRAUSCH u. GROTRIAN (*Pogg.* **154**, (1875) 1 u. 215). Auch WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 49), sowie BREDIG. — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 357). Temp.-Koeff. auch ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 96); KOHLRAUSCH (loc. cit.); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1895).

Chlorsaures Kalium. $KClO_3$. — Zu S. 101, Z. 29 v. o. — Die Platinanoden dürften hierbei katalytisch beschleunigend wirken. SIRK (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 261); FÖRSTER u. MÜLLER (*Z. Elektrochem.* **11**, 502).

Zu S. 102, Z. 2 v. o. — Monoklin; a : b : c = 0.8331 : 1 : 1.2673; β = 109°42'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, r {$\bar{1}$01}, d {101}, q {011}, o {$\bar{1}$11}. Rhomboedrischer Habitus durch Vorwalten von c und m; auch tafelig nach c. (100) : (001) = 70°18'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *76°13'; (001) : (110) = *74°37'; (001) : ($\bar{1}$01) = *70°14'; (001) : ($\bar{1}$11) = 75°22'; (001) : (011) = 50°2'. Sehr häufig Zwillingslamellierung nach c. Vollkommen spaltbar nach c und m. Ebene der opt. Achsen senkrecht zu b {010}. A. RIES (*Zeitsch. Kryst.* **41**, (1906) 243).

Zu S. 102, Z. 13 v. o. — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

Zu S. 103, Z. 20 v. o. — Brechungsindex der Lsg.: CHÊVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Zu S. 103, Z. 21 v. o. — Lies DOUMER statt DOUER.

Zu S. 103, Z. 23 v. o. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161); OSTWALD (*Allgem. Chemie*, Leipzig 1893); WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 49); Temp.-Coeff. der Leitf.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 161).

Zu S. 103, Z. 20 v. u. — Bei gew. Temp. lösen sich in Glycol 0.9 %. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 359).

Zu S. 104, Z. 15 v. o.: Die Reaktion $KClO_3 + O \rightarrow KClO_4$ sollte theoretisch reversibel sein. COLSON (*Rev. gén. Chim. pur. et appl.* **8**, (1905) 109).

Zu S. 104, Z. 15 v. u. — Kann bei Anwendung einer genügend starken Zündladung direkt zur Explosion gebracht werden. LOBRY DE BRUYN (*Z. angew. Chem.* **1899**, 633).

Zu S. 105, Z. 12 v. o. — KOLB u. DAVIDSOHN (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1883); DAVIDSOHN (ebenda **18**, (1905) 1047); DITZ (ebenda **18**, 1516).

Ueberchlorsaures Kalium. $KClO_4$. — Zu S. 106, Z. 31 v. u. — Man

elektrolysiert eine neutrale, bei 10° gesättigte Kaliumchloratlösung unter Anwendung von Platinelektroden (Distanz 20 mm) mittels 4 bis 8 Ampère. WINTELER (*Z. Elektrochem.* 5, 217). Die Oxydation ist an glatte Elektroden, hohe Stromdichte und Abwesenheit von Alkali gebunden. OECHSLI (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 807).

Zu S. 106, Z. 22 v. u. — Rhombisch; a : b : c = 0.7817 : 1 : 0,6396. Beob. Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, r{101}, q{021}, o{221}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *76°2'; (101) : ($\bar{1}$01) = 78°38'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 104°1'; (221) : (2$\bar{2}$1) = 67°29'; (221) : ($\bar{2}$21) = 90°31'. Vollkommen spaltbar nach c, wenig nach p. GROTH.

Zu S. 107, Z. 1 v. o. — Löslichkeit nach MUIR (*Chem. News* **33**, 15):

Temperatur	Prozentgeh. d. Lös.	Spez. Gew. d. Lös.	1 T. $KClO_4$ braucht Wasser
0°	0.705	1.0005	142.9
25°	1.92	1.0123	52.5
50°	5.07	1.0181	15.5
100°	15.76	1.06603	5.04

Zu S. 107, Z. 7 v. o. — Molare Lösungswärme bei 20° 12.13 Kal.; Dissoziation der gesättigten Lsg. bei 20° 79.5 %; Löslichkeit bei 20° 120.4 Millimol im Liter. — Leitfähigk. der wssr. Lsg.: OSTWALD (*Allgem. Chemie*, Leipzig 1893). — Leitfähigkeit μ_∞ bei 20° 120.4. NOYES u. SAMMET (*Z. physik. Chem.* **43**, 513). — Leitfähigkeit bei 25°, μ_{1024}, 129.9. BAUR (*Z. phys. Chem.* 18, 184).

Zu S. 107, Z. 13 v. o. — Zersetzt sich unter 411° nicht merklich, SCOBAI (*Z. phys. Chem.* **44**, 319).

Zu S. 107, Z. 17 v. o. — Erleidet keine Reduktion, wenn man die Lsg. unter den Bedingungen elektrolysiert, unter welchen $KClO_3$ in KCl verwandelt wird. TOMMASI (*Compt. rend.* **136**, 1006).

Bromkalium. KBr. — Zu S. 108, Z. 31 v. u. — Spez. Gew. bei 23.4° 2.679. BUCHANAN.

Zu S. 108, Z. 24 v. u. — Hinter KRICKMEYER einzuschieben: vgl. dagegen bei NaBr, S. 508.

Zu S. 108, Z. 21 v. u. — Schmp. 750°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357).

Zu S. 108, Z. 5 v. u. — Löslichkeit in der Nähe des eutektischen Punktes und Verlauf der Eiskurve: MEUSSER (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 79).

t°	+10.5	+3.5	0	−5	−8	−11.5	−11	−10.5	−8.5	−8	−6.5
g KBr in 100 g Lsg.:	38.3	35.7	34.5	33.3	32.2	31.2	31.0	29.5	26.3	23.8	20.0
g KBr in 100 g W.:	62.1	55.5	52 6	50.1	47.5	45.3	44.9	41.8	35.7	31.2	25.0

Zu S. 109, Z. 24 v. u. —

Molekul. Gefrierp.-Erniedr.:	3.304°	3.391°	3.431°	3.491°	3.549°
bei Lsgg. der Normalität:	0.304	0.203	0.102	0.0509	0.0254

JAHN (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 129).

Zu S. 109, Z. 12 v. u. — Brechungsindex der Lsg.: CCHÉVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Zu S. 109, Z. 10 v. u. — Die Löslichkeit in Aceton ist minimal, eine Mischung von gleichen Vol. Aceton und W. löst 202.9 Millimol, eine Mischung mit 10 % W. löst 10.1 Millimol. HERZ u. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 262).

Zu S. 109, Z. 8 v. u. — Leitfähigk.: OSTWALD (*Allgem. Chemie*, Leipzig 1893; KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6**, (1879) 1 u, 145); ARRHENIUS (*Z. phys. Chem.* **4**, (1889) 96). Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in W. zwischen 0 und 35°: JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 357). Leitfähigkeit in Aceton: DUTOIT u. LEVIER (*Journ. Phys. Chim.* **3**, (1905) 435).

Zu S. 110, Z. 12 v. o. — KBr färbt sich im K-Dampf kobaltblau und wird bei 330° wieder entfärbt. WÖHLER u. KASARNOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 353). Ueber Färbung durch Elektrolyse vgl. Natriumsubchlorid, S. 506).

Kaliumtribromid. KBr_3. — Zu S. 111, Z. 4 v. o. — Die Aufnahmefähigkeit an Br ist verschieden, je nachdem der Bodenkörper Brom oder Brom-

… sie in 1-n.KBr-Lsg. bei 0° 1.520 Mol. … sie 0.2168 Mol. Boericke (Z. Elektro-

… schieben: … $KBr.4NH_3$. — KBr löst sich leicht in … 45 °/$_0$ KBr.) Die Lsg. gibt bei starkem … Schmilzt bei 45°; seine Dissoziations- … nicht wesentlich unter 760 mm. Joannis

… — Zu S. 111, Z. 11 v. u. — Ditrigonal … Formen: ϱ{$\bar{1}$00}, m{10$\bar{1}$}, e{101}, ε{$\bar{1}$0$\bar{1}$}, r{100}, c{111}. … am einen Ende e, am andern ϱ. ($\bar{1}$00) : (00$\bar{1}$) = *93°47′; … Deutliche Spaltbarkeit nach c{b 111}. A. Ries … in wss. Lsg.: Walden (Z. phys. Chem. 2, (1888) 49)

… zu S. 116, Z. 10 v. o. — Schmp. 705°. Ruff u. … 680° Hüttner u. Tammann (Z. anorg. Chem.

… Spez. Gew. bei 24.3° 3.043. Buchanan. … — Löslichkeit in der Nähe des eutektischen … Eiskurve: Meusser (Z. anorg. Chem. 44, (1905) 79).

[illegible]								
-5	—4	—10	—14	—11.5	—9.5	—7	—6	—5
54.5	54.0	53.5	42.7	39.3	34.0	29.9	25.6	22.5
119.8	117.4	115.1	75.8	64.7	51.5	42.6	34.4	25.7

… Gefrierpunktserniedrigung in HCN: Lespieau (Compt. rend.

… Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: … Chem. J. 35, (1904) 357).
… Leitfähigk. in W.: Kohlrausch (Wiedem. Ann. 6, (1879 … Ostwald (Allgem. Chemie, Leipzig 1893). — Temperaturkoeffizient … (Wiedem. Ann. 26, (1885) 161); Arrhenius (Z. physik. Chem. … Dissert. Straßburg 1895). — Ueber Leitfähigkeit in W., A. und … deren Gemischen: Jones u. Carroll (Americ. Chem. J. 32, (1904; … Lsgg.: Jones u. Bingham (Americ. Chem. J. 34, (1905) 481). — … Dutoit u. Levier (Journ. Chim. Phys. 3, (1905) 435). — Leit- … Walker u. Johnson (J. Chem. Soc. 87, (1905) 1597). Bildet mit … Verbindung von der Formel $KJ.6CH_3CONH_2$. Walker u. … Nach Bruni u. Manuelli unterliegt KJ in Acetamid einer … Spaltung (Z. Elektrochem. 11, 554). Ueber Elektrolyse in Aceton … (Gazz. chim. ital. 35, I (1905) 277).
… Z. 2 v. u. — Kristallisiert aus A. ohne Kristallalkohol … Lowe (J. Americ. Chem. Soc. 27, (1905) 1019).
… Z. 14 v. u. — KJ färbt sich in K-Dampf zuerst grünlich, … blau; über Färbung durch Elektrolyse vgl. Natriumsubchlorid. … wird bei 320° wieder entfärbt. Wöhler u. Kasarnowski (Z. … 47, (1905) 353).
… 119, Z. 2 v. o. — Die Zersetzung durch Tageslicht findet nur … wart fluoreszierender Stoffe statt. Jodlbauer u. Tappeiner … Med. 82, (1905) 520).
… 119, Z. 21 v. o. — Die Löslichkeit in flüss. SO_2 wird bei höherer … ringer. Walden u. Centnerszwer (Z. physik. Chem. 42, 456); … Z. physik. Chem. 51, (1905) 193).

Saures Jodkalium. KJ_9. — Zu S. 121, Z. 28 v. u. — In Lsg. von

Nitrobenzol und von Nitrotoluol löst sich bei ziemlicher Verdünnung soviel Jod und KJ, daß das Verhältnis der Moleküle = 1 : 1 ist. Bei stärkerer Jodkonz. verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des J. Die an J ganz konz. wssr. Lsg. enthält auf 1 At. K 9 At. J. DAWSON u. GOODSON (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 796).

Jodsaures Kalium. KJO_3. — Zu S. 123, Z. 25 v. o. — Ueber die Ueberführung von $KClO_3$ durch J in KJO_3 bei Gegenwart von HNO_3: SCHLÖTTER (*Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 270).

Zu S. 123, Z. 28 v. u. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0089 : 1 : 1.4394; β = 90°45′. Beobachtete Formen: m {110}, c {001}, a {100}, b {010}, o {112}, ω {$\bar{1}$12}. Würfelartig ausgebildete Kristalle. (100) : (110) = *45°15′; ($\bar{1}$00) : (001) = *90°45′; (001) : ($\bar{1}$10) = 90°32′; (001) : ($\bar{1}$12) = *45°23′; (001) : (112) = 44°37½. A. RIES (*Zeitschr. Kryst.* 41, (1906) 247).

Jodsaures Kalium, einfachsaures. KJO_3,HJO_3. — Zu S. 125, Z. 27 v. o. — 1. Rhombisch. — a : b : c = 0.8714 : 1 : 1.1145. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, r {101}, s {102}, o {111}, x {221}, u {223}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *82°4′; (101) : (10$\bar{1}$) = 103°58′; (102) : ($\bar{1}$02) = 65°12′: (001) : (223) = *48°31′; (001) : (111) = 59°29′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 68°56′; (111) : ($\bar{1}$11) = 81°00′. SCHABUS.

2. Monoklin I. — a : b : c = 1.1492 : 1 : 2.6225. β = 91°56′. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, p {210}, q {011}, und eine Reihe Klinodomen mit kleiner c-Achse ,o {111}, o′ {$\bar{1}$11}, n {212}. (210) : (2$\bar{1}$0) = 59°44′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 138°14′; (100) : (001) = 88°4′; (100) : (111) = 50°47′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 92°12′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 93°36′, Oft Zwillinge nach dem nicht beobachteten Doma {101}. In der Figur ist: c = a; Aufstellung von MARIGNAC.

Monoklin II. — a : b : c = 0.8565 : 1 : 1.2948; β = 98°44′. Beobachtete Formen: c {001}, p {110}, q {011}, k {021}, r {101}, r′ {$\bar{1}$01}, ϱ {102}, ϱ' {$\bar{1}$02}, o {111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *80°30′; (001) : (110) = 83°20′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 104°0′; (001) : (101) = 50°33′; (001) : ($\bar{1}$01) = 62°43′; (001) : (111) = *58°0′. MARIGNAC.

Zu S. 126, Z. 28 v. o. — In einer bei 30° gesättigten Lsg. von KJO_3 und HJO_3 befinden sich 9.51% des ersteren und 76.70% des letzteren. In gemischten Lsgg. kann KJO_3,HJO_3 und $KJO_3,2HJO_3$ als Bodenkörper auftreten, doch befindet sich letzteres im Umwandlungsintervall und ist nur bei Ueberschuß von HJO_3 rein erhältlich. MEERBURG (*Chem. Weekblad* 1, (1904) 474).

Jodsaures Kalium, zweifachsaures. $KJO_3,2HJO_3$. — Zu S. 127, Z. 18 v. u. — Triklin. (110) : (1$\bar{1}$0) = 55°30′; (110) : (010) = 64°51′; (010) : (001) = 80°50; (001) : (110) = 72°20′; (001) : (1$\bar{1}$0) = 64°37′; (111) : (110) = 49°42′. RAMMELSBERG.

Dimesohyperjodsaures Kalium, Halbperjodat. $2K_2O,J_2O_7,9H_2O,(K_4J_2O_9,9H_2O)$. — Zu S. 128, Z. 16 v. u. — Triklin. a : b : c = 0.6763 : 1 : 0.7125. α = 97°48′; β = 122°25′; γ = 90°12′. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, p′ {1$\bar{1}$0}, q {011}, q′ {0$\bar{1}$1}, r {101}, o {111}, o′ {1$\bar{1}$1}, y {112}, x {311}. (100) : (010) = 94°45′; (100) : (1$\bar{1}$0) = 28°42′; (100) : (110) = *31°5′; (010) : (110) = *63°39′; (0$\bar{1}$0) : (101) = *85°47′; (100) : (111) = *67°33′; (010) : (111) = *55°26′. Häufig Zwillinge nach {010}. GROTH.

Normales Kaliumperjodat, Metahyperjodsaures. KJO_4. — Zu S. 129, Z. 27 v. o. — Rhombisch, a : b : c = 0.7850 : 1 : 0.6502. Beobachtete Formen: p {110}, r {101}, c {001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *76°16′; (101) : (101) = *79°16′; (110) : (101) = 59°53. RAMMELSBERG.

Kaliumjodatsulfat. Zu S. 132, Z. 7 v. u. — Monoklin a : b : c = 1.9288 : 1 : 1.0346; β = 93°14′. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, n {210}, l {310}, q {011}, k {012}, r {101}, r′ {10$\bar{1}$}, ϱ {30$\bar{1}$}, o {111}, x {212}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *54°53′; (100) : (101) = *59°18′; (001) : (100) = 86°46′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 92°02′. RAMMELSBERG.

Auf S. 133, vor Z. 27 v. u. ist folgendes einzuschieben:

L. *Kaliumselenatjodat.* α) *Kaliumselenatmonojodat.* $2K_2O,J_2O_5,2SeO_3,H_2O$. — Man konzentriert eine Lsg. von 6 Mol. Selensäure, 1 Mol HJO_3

[illegible] 3 Mol. KOH mäßig und läßt dann bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 [illegible]nsten. Klare, flache, vierseitige, schräg abgeschnittene Prismen, zuweilen nadelförmige Kristalle. Luftbeständig, über H_2SO_4 nicht verwitternd, [illegible] sich beim Uebergießen mit W. unter Bildung von Jodat, dann tritt [illegible] ein. WEINLAND u. BARTTHLINGK (*Ber.* 36, (1903) 1399).

		WEINLAND u. BARTTHLINGK.
J_2O_5	42.01	42.4
$2SeO_3$	31.99	31.5
$2K_2O$	23.73	23.9
H_2O	2.27	—
$2K_2O,J_2O_5,2SeO_3,H_2O$	100.00	

[illegible] *Kaliumselenattrijodat.* $2K_2O,3J_2O_5,2SeO_3,5H_2O$. — Entsteht statt des [illegible], wenn man die Menge des Alkalis reduziert, am besten aus einer [illegible] von 10 Mol. Selensäure, 1 Mol. HJO_3 und 2 Mol. KOH. Farblose, [illegible], dicke, zuweilen kurz flachprismatische, sehr gut ausgebildete Kristalle, luftbeständig, über H_2SO_4 nicht verwitternd. Verhält sich beim Uebergießen mit W. wie das vorige. WEINLAND u. BARTTHLINGK.

		WEINLAND u. BARTTHLINGK.
$3J_2O_5$	65.27	65.4
$2SeO_3$	16.57	16.64
$2K_2O$	12.29	12.43
$5H_2O$	5.87	—
$2K_2O,3J_2O_5,2SeO_3,5H_2O$	100.00	

Auf S. 135, Z. 22 v. u. ist folgendes einzuschieben:

[illegible] *Pyrophosphorigsaures Kalium.* $K_2H_2P_2O_5$. — Man erhitzt KH_2PO_3 [illegible] Stunden lang im Vakuum 150°. Es verlor dabei $7.21 H_2O$. Rechn. 7.50. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 351).

[illegible]*kaliumphosphat.* KH_2PO_4. — Zu S. 139, Z. 17 v. u. — Tetragonal. [illegible] 0.[illegible]. Beobachtete Formen: p {110}, o {111}. (110):(111) = 46°48'; (111): [illegible] MITSCHERLICH.
[illegible] Z. 1 v. u. — Leitfähigk. auch KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* 6, (1879) 1 u. 145).

Auf S. 142, Z. 27 v. o. ist einzuschieben:

[illegible] *Ein weiteres Kaliummetaphosphat.* — Durch mehrwöchentliches Behandeln des TAMMANN'schen unl. Natriummetaphosphats (S. 142) erhält [illegible] parallel liegende Stäbchen, welche sich leicht von einander trennen. TAMMANN. Wird bei 69° wasserfrei und nimmt dann beim Befeuchten nur [illegible] H_2O auf. Enthält lufttrocken 27.76 K, 56.75 PO_3, 15.45 H_2O.

Auf S. 143, Z. 10 v. o. ist einzuschieben:

[illegible] *Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphat.* $K_4(NH_4)(PO_3)_5,6H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von Ammoniumpentaphosphat nach Versetzen mit [illegible] KCl mit Alkohol. Mikroskopische, hexagonale Tafeln, schmilzt beim Glühen unter Entw. von NH_3.

Leitfähigkeit bei 16°:

[illegible]	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	10240
[illegible]	148	150	153	157	164	172	183	187	214	232	255

TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 456).

		TAMMANN.
$4K_2O$	27.77	27.03
$(NH_4)_2O$	3.85	4.10
$5P_2O_5$	52.39	52.46
$12H_2O$	15.99	15.83
$NH_4K_4(PO_3)_5,6H_2O$	100.00	99.42

Sulfoselenophosphorigsaures Kalium. — Zu S. 147, Z. 23 und 24. v. o. — Lies: $2K_2S,P_2S_3,5H_2O$ statt $2K_2S,K_2S_3,5H_2O$.

Kaliummetaborat. KBO_2. — Zu S. 148, Z. 9 v. u. — Monoklin. a : b : c = 2.7440 : 1 : 2.6760; β = 93°54'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, r' $\{\bar{1}01\}$, o $\{1\bar{1}1\}$, o' $\{\bar{1}11\}$. (100) : (001) = *86°08'; (001) : $(\bar{1}01)$ = *46°10'; (001) : $(\bar{1}11)$ = *71°48'; $(\bar{1}11)$: $(1\bar{1}1)$ = 123°14'; $(\bar{1}11)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = 126°24'. Schabus.

$K_2O,3B_2O_3,5H_2O$. — Zu S. 150, Z. 13 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.5285 : 1 : 0.9206. Beobachtete Formen: p {110}, q {011}, r {101}, b {010}. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *55°43'; (011) : $0\bar{1}1)$ = *85°16'; (101) : (101) = 120°16'; (110) : (011) = 71°33'; (110) : (101) = 39°56'. Reissig.

$K_2O,3B_2O_3,8H_2O$. — Zu S. 150, Z. 19 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.77 : 1 : 0.70. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, r {101}, q {011}, p {310}. (011) : $(0\bar{1}1)$ = 70°0'; (101) : $(\bar{1}01)$ = 84°30; (310) : $(3\bar{1}0)$ = 28°50'. Laurent.

$K_2O,5B_2O_3,8H_2O$. — Zu S. 150, Z. 28 v. u. — Rhombisch; a : b : c = 0.9707 : 1 : 0.8054. Beobachtete Formen a {100}, b {010}, o {111}. (111) : $(1\bar{1}1)$ = *63°36'; (111) : $(\bar{1}11)$ = *65°44'. Zwillinge nach {011}. Laurent.

Einwirkungsprodukt von H_2O_2 auf Kaliumbiborat. — Zu S. 151, Z. 20 v. u. — Hier ist einzuschieben: c) *Kaliumbiperborat.* $KB_2O_5,2H_2O$. — Man fällt vorsichtig eine Lsg. von Kaliumbiborat in H_2O_2 mit Alkohol. Kristalle; verliert im Vakuum über P_2O_5 1 Mol. H_2O. — Enthielt 18.06 % H_2O. 1 g Sbst. gab 12.6 ccm einer 10 Vol. prozentigen Lsg. von H_2O_2. Bruhat u. Dubois (*Compt. rend.* **140**, (1905) 506).

Carbonylkalium. KCO. — Zu S. 154, Z. 19 v. o. — Die Zersetzung verläuft nach $4KCO = K_2CO_3 + K_2O + 3C$. Joannis (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, (1906) 5).

Kohlensaures Kalium. K_2CO_3. — Zu S. 157, Z. 12 v. u. — Neuerdings benutzt man sogar einen Ueberdruck von mindestens 3 Atmosphären. Deutsche Solvay-Werke (*D. R.-P.* 159870).

Zu S. 157, Z. 9 v. u.: *D. R.-P.* 157354.

Zu S. 159, Z. 8 v. o. — Schmp. 894°. Hüttner u. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215).

Zu S. 159, Z. 10 v. o. — Diamagnetisch. Meslin (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

$2K_2CO_3,3H_2O$. — Zu S. 159, Z. 3 v. u. — Monoklin; a : b : c = 0.9930 : 1 : 0.8540. β = 111°24'. Beobachtete Formen: b {010}, p {110}, q {011}, r' $\{\bar{1}01\}$, o {111}, o' $\{\bar{1}11\}$. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *83°30'; (110) : $(\bar{1}01)$ = *69°30'; $(\bar{1}11)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = 74°00'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 54°40'; (011) : $(0\bar{1}1)$ = 76°58'; Zwillinge nach {111}. Rammelsberg.

$K_2CO_3,3H_2O$. — Zu S. 160, Z. 23 v. u. — Rhombisch; a : b : c = 0.744 : 1 : 0.384. Beobachtete Formen: m {110}, r {101}. (110) : $(1\bar{1}0)$ = 74°20'; (101) : $(\bar{1}01)$ = 42°00'; (110) : (101) = 77°30'. Morel (*Bull. soc. franç. Min.* **15**, 7).

Zu S. 160, Z. 29 v. o. — Analyse techn. Potasche: Lecrenier (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**, (1904) 404).

Lösung von K_2CO_3. — Zu S. 161, Z. 22 v. o. — Ueber Oberflächenspannung: Christiansen (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 382); Forch (*Ann. Phys.* [4] **17**, (1905) 744).

Zu S. 162, Z. 7 v. o. — Leitfähigk. in wss. Lsg.: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161). Daselbst auch Temp.-Koeff. der Leitf. — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: Jones u. West (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 357).

Zu S. 162, Z. 8 v. o. — Ueber Diffusionsgeschwindigkeit: Graham (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 257).

Kaliumbikarbonat. $KHCO_3$. — Zu S. 162, Z. 22 v. u. — Monoklin; a : b : c = 2.6780 : 1 : 1.3120; β = 103°25'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, r {101}, s $\{20\bar{1}\}$. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *138°00'; (100) : (001) = *76°35'; (100) : (101 = 53°25'; (100) : $(\bar{2}01)$ = 52°27'. Rammelsberg.

Zu S. 163, Z. 26 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* 6, (1879) 1 u. 145).

$K_2CO_3,2KHCO_3,3H_2O$. — Zu S. 163, Z. 6 v. u. — Monoklin; a : b : c = 2.6635 : 1 : 1.2952; β = 105°55'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, r {101}, e {$\bar{2}$01}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *137°32'; (100) : (001) = 74°5'; (001) : (110) = 22°40'; (110) : (101) = 78°55'. RAMMELSBERG.

Essigsaures Kalium. $CH_3.CO_2K$. — Zu S. 167, Z. 26 v. o. — Ueber Elektrolyse der Lsg., Bildung von C_2H_6, CO, CO_2, H, O, CH_3COOCH_3: FOERSTER u. PIGUET (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 729, 924); HOFER u. MOEST (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 833). — Fluidität und Leitvermögen der konz. Lsg.: HECHLER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 157). Temp.-Koeff. der Leitfähigk.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 161); über Leitfähigk.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145),

Kaliumoxalat. a) *Neutrales.* $K_2C_2O_4,H_2O$. — Zu S. 168, Z. 28 v. u. — Monoklin; a : b : c = 1.4770 : 1 : 1.7100. β = 110°58'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, r {101}, r' {$\bar{1}$01}, o {111}, o' {$\bar{1}$11}. (100) : (101) = 31°40'; (100) : (10$\bar{1}$) = *49°25'; (001) : (101) = 37°22'; (001) : (111) = 73°06'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 83°44'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 104°48'. DE LA PROVOSTAYE, RAMMELSBERG.

Zu S. 168, Z. 18 v. u. — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

Zu S. 168, Z. 2 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161).

Saures Kaliumoxalat. 1. *Wasserfrei.* KHC_2O_4. — Zu S. 169, Z. 18 v. o. — Monoklin; a : b : c = 0.6195 : 1 : 0.3359; β = 110°19'. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, m {110}, n {120}, q {011}, k {021}, r {101}, r' {10$\bar{1}$}, o {111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 60°24'; (120) : (1$\bar{2}$0) = *98°36'; (100) : (101) = 46°31'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 34°58'; (100) : (111) = 48°03'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *27°24'. MARIGNAC.

2. *Mit 1 Mol.* H_2O. — KHC_2O_4,H_2O. — Zu S. 169, Z. 20 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.4590 : 1 : 0.1959. Beobachtete Formen: b {010}, p {110}, n {120}, o {111}, r {311}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 49°28'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 20°26'; (111) : ($\bar{1}$11) = 45°28'; (311) : (3$\bar{1}$1) = *13°46'; (311) : ($\bar{3}$11) = *102°56'. RAMMELSBERG (*Kryst. phys. Chemie* **1882**, II. 43). Die hierher gehörige Messg. ist unter dem Salz mit $2H_2O$ aufgeführt.

β) $KHC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$. — Zu S. 170, Z. 10 v. o. — Triklin; a : b : c = 0.6001 : 1 : 0.6650; α = 86°33'; β = 100°14'; γ = 78°37'. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, p' {1$\bar{1}$0}, n {1$\bar{2}$0}, q {011}, q' {0$\bar{1}$1}, k {021}, k' {0$\bar{2}$1}, r {$\bar{1}$01}, s {$\bar{1}\bar{2}$1}, o' {1$\bar{1}$1}, o'' {$\bar{1}$11}, o''' {$\bar{1}\bar{1}$1}, x {$\bar{1}\bar{1}$2}. (100) : (010) = *102°14'; (010) : (110) = *68°46'; (001) : (010) = *95°40'; (001) : (011) = *35°25'; (100) : (001) = *76°50'. RAMMELSBERG (*Kryst. phys. Chemie* **1882**, II. 44).

Kalium-Ammoniumoxalat. — Zu S. 170, Z. 5 v. u. — Die Nummerierung muß NN statt N lauten. — Rhombisch; a : b : c = 0.7849 : 1 : 0.731. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, n {120}, q {011}, k {012}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *76°16'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *72°20'; (120) : (1$\bar{2}$0) = 115°00'; (012) : (01$\bar{2}$) = 40°8'. SCHABUS.

Auf Seite 171, erste Zeile v. o. ist folgendes einzuschieben:

NO. KHC_2O_4,HFl. — Man löst 3 g $K_2C_2O_4$ und 2 g KFl in der hinreichenden Menge warmer 40 %iger HFl und verdunstet die Lsg. über P_2O_5. Schöne, farblose, harte, glänzende Kristalle von Rhomboederform; bei raschem Abkühlen Scalenoeder und Prismen, meist in drusigen Aggregaten. WEINLAND u. STILLE (*Ann.* **328**, 150).

	Berechnet	WEINLAND u. STILLE. Gefunden		
K	26.42	26.6		
Fl	12.92	13.0	12.69	12.72

Borax-Weinstein. — Zu S. 176, Z. 32 v. u. — Der Borax-Weinstein der Pharmakopöe ist keine einheitliche Verbindung. Derselbe wird dargestellt durch Auflösen von 2 T. Borax und 5 T. kalkfreien Weinsteins in 15 T. W., Filtrieren und Eindampfen,

bis sich aus der heißen, zähen Masse durch Ausziehen dünne Blätter formen lassen, Trocknen der letzteren und Zerreiben zu Pulver. Diesem entzieht Alkohol vom spez. Gew. 0.81 sowohl Weinsäure als auch H_3BO_3.

Zu S. 181, Z. 24 v. u. — Ueber Oberflächenspannung: CHRISTIANSEN (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 382).

Cyankalium. KCN. — Zu S. 181, Z. 1 v. u. — Ueber Auflösung von Metallen in KCN-Lsg. mit und ohne Anwendung von Wechselströmen: BROCHET u. PETIT (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1905) 1255).

Zu S. 182, Z. 6 v. o. — Leitfähigkeit in W.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145); in Acetamid: WALKER u. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* **87**, (1905) 1597).

Rhodankalium. KCNS. — Zu S. 184, Z. 20 v. u. — Rhombisch. a : b : c = 1.779 : 1 : 1.819. Beob. Formen: a {100}, b {010}, o {111}, x {212}. Spitz pyramidale Kristalle. (100) : (111) = *63°47'; (010) : (111) = *38°10'. Ebene der optischen Achsen {100}. b 1. Mittellinie. Negative Doppelbrechung. Spez. Gew. 1.898. B. GOSSNER (*Z. f. Kryst.* **38**, 136 (1904).

Zu S. 184, Z. 6 v. u. — Fluidität und Leitvermögen der konz. Lsg.: HECHLER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 157). — Leitvermögen in Aceton: DUTOIT u. LEVIER (*Journ. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435). — Ueber Elektrolyse in Aceton- und Pyridinlsg.: LEVI u. VOGHERA (*Gazz. chim. ital.* **35**. I, (1905) 277).

Zu S. 186, Z. 5 v. o. — Gibt beim Schmelzen mit PbO von 220° ab PbS, mit ZnO entsteht ZnS und KCNO, bei höherer Glut auch K_2S und KCN. Mit SnO entsteht SnS, bei höherer Temp. K_2SnS_3; die Reaktion mit CdO verläuft wie mit ZnO, spurenweise bildet sich auch ein Sulfosalz. Mn_3O_4 liefert grünes MnS, zuweilen auch $K_2Mn_3S_4$, CuO gibt anfangs Cu_2S, später $K_2Cu_8S_6$; MoO_3 gibt MoS_2, Sulfosalze von MoS_3 und viel KCN. Bi_2O_3 gibt Bi_2S_3, sowie $K_2Bi_2S_4$; Cr_2O_3 liefert $K_2Cr_2S_4$; analog gibt Fe_2O_3 ein Salz $K_2Fe_2S_4$; Kobalt- und Nickeloxyd liefert $K_2Co_{11}S_{10}$ resp. $K_2Ni_{11}S_{10}$; mit Uranoxyden entsteht UO_2S. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 433).

Selencyankalium. KCNSe. — Zu S. 187, Z. 3 v. o. — Nadeln.

Zu S. 187, Z. 19 v. o. — Leitet man in eine mäßig konz. wssr. Lsg. langsam Chlorgas ein, so scheidet sich nach und nach ein rotgelbes, allmählich kristallinisch werdendes Pulver aus, welches aus wasserhaltigem Ae. beim Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 in prächtig dunkelrubinroten, blau schillernden Kristallen erhalten wird. Dieser rote Körper bildet sich auch bei Einwirkung von $H_2N_2O_2$, Untersalpetersäure, ja selbst von atmosphärischem Sauerstoff auf KCNSe. Er wird an feuchter Luft gelb, löst sich in W. und HCl unter Ausscheidung von Se, in konz. HNO_3 dagegen vollständig. H_2SO_4 entwickelt damit HCN. NaOH, NH_3 und KCN geben damit Lösungen, welche nach dem Ansäuern HCNSe zu enthalten scheinen. Er ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unl., löst sich zwar reichlich in A., kann aber daraus nur schwierig ohne Zersetzung kristallisiert werden. Vermutlich entspricht er dem Pseudoschwefelcyan. KYPKE u. NEGER (*Ann.* **115**, 207). — Bei längerer Einwirkung von Chlor auf die abzukühlende Lsg. des KCNSe verwandelt sich die anfangs ausgeschiedene rote Substanz in einen schwefelgelben Körper, der aber durch überschüssiges Cl zuletzt völlig zersetzt wird. Dieser entsteht auch, wenn die rote Substanz in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt oder mit wenig HNO_3 behandelt wird. Er bildet ein gelbes, abfärbendes, an feuchter Luft unter Selenausscheidung sich rot oder schwarz färbendes und allmählich zerfließendes Pulver. W. und HCl scheiden augenblicklich Selen ab und beim Kochen damit entweicht HCN. A. und Ae. lösen unter Zurücklassung eines gelben, bald schwarz werdenden Pulvers; die gelben Lsgg. liefern beim Verdunsten gelbe Kristallnadeln. Wird die konz. ätherische Lsg. erhitzt, so verwandelt sie sich plötzlich unter Entwicklung von HCN und des Geruchs nach Selencyanäthyl in eine rote kristallinische M., welche mit der oben beschriebenen roten Substanz identisch ist. Vielleicht entspricht der gelbe Körper der Ueberschwefelblausäure. KYPKE u. NEGER.

Zu S. 187, Z. 23—25 v. o. — Analyse von Crookes: 54.79 Se, 27 K.

RUBIDIUM.

Gewinnung. — Zu S. 192, Z. 30 v. u. — Aus der Mutterlauge der Saline von Bad Orb läßt sich durch Eindampfen zuerst Natriumchlorid abscheiden, während in der Lsg. beim

Erkalten ein Salzgemenge anschießt, welches, der Hauptsache nach aus Kaliumsalzen bestehend, nicht unbeträchtliche Mengen Rubidium- und Cäsiumsalze enthält. SIEBERT (*Pharm. Centr.-H.* **46**, (1905) 368).

Darstellung. — Zu S. 194, Z. 14 v. u. — Ein Gemisch von 12 g wasserfreiem RbCl mit 3 g metallischem Calcium in Drehspänen wird in einem Tiegel in eine Glasröhre eingeführt, welche die Form eines weit offenen V besitzt und an ihrer Spitze einen vertikalen Ansatz trägt. Die Röhre wird alsdann mit der Hg-Luftpumpe evacuiert, der horizontale Teil mit dem Tiegel allmählich auf 500° erhitzt und das verdampfende Rubidium in das vertikale Rohr destilliert, welches darauf abgeschmolzen wird. HACKSPILL (*Compt. rend.* **141**, 106; *C.-B.* **1905**, II. 534).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 194, Z. 2 v. u. — Siedep. 696° bei 760 mm. RUFF u. JOHANNSEN (*Ber.* **38**, (1895) 3601).

Spektrum. — Zu S. 195, Z. 25 v. o. — KONEN u. HAGENBACH (*Physik. Ztschr.* **4**, (1903) 801). Ultrarotes: LEHMANN (*Physik. Ztschr.* **5**, (1905) 823).

Ammoniakrubidium. $RbNH_3$. — Zu S. 199 Z. 9 v. o. — Ueber die Nichtexistenz desselben vgl. KNH_3, S. 480. Die Lsg. von Rb in NH_3 zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. in 6 bis 10 Stunden in $RbNH_2$ und Wasserstoff. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 841).

Salpetersaures Rubidium. $RbNO_3$. — Zu S. 199, Z. 18 v. u. — Isomorph mit $CsNO_3$. Gibt mit NH_4NO_3 drei Arten von Mischkristallen; 1. zum $RbNO_3$, 2. zum NH_4NO_3 und 3. zum $TlNO_3$ isomorphe. Es gibt Mischkristalle in allen Verhältnissen. WALLERANT (*Compt. rend.* **142**, (1906) 168).

Auf S. 200, ist hinter Z. 19 v. o. einzuschieben:

AB. *Fünffachschwefelrubidium, Rubidiumpentasulfid.* Rb_2S_5. — Ein unter Anwendung von Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Oxydation dargestellte Lsg. von RbSH wird mit der berechneten Menge S im Wasserstoffstrom geschüttelt; der S löst sich bereits in der Kälte, leichter bei gelindem Erwärmen zu einer gelben, dann rot werdenden, später dunkelroten und schließlich undurchsichtigen Flüssigkeit, welche etwa bis zur Konsistenz konz. H_2SO_4 eingedampft wird und dann nur noch unvollkommen an der Glasfläche adhäriert. Der nach 10 bis 20 Stunden abgeschiedene Nd. wird abgesaugt, und über $CaCl_2$ getrocknet. — Dunkelkorallenrote, in der Flüssigkeit völlig durchsichtige, scharf begrenzte Kristalle; rhombisch, Doppelbrechung positiv. Beobachtet (110), (011). — Zerfließt an der Luft in wenigen Minuten zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus welcher alsbald S auskristallisiert. Ein Tropfen W. bewirkt dieselbe Zersetzung. Färbt sich bei 170 bis 185° schwarz, sintert darauf stark und schmilzt bei 223 bis 224°. Spez. Gew. 2.618 bei 15°. Sehr ll. in A. von 70 %, aus dessen warm bereiteter Lsg. es nach einigen Tagen unverändert wieder kristallisiert. Aus in der Kälte bereiteten Lsgg. kristallisiert es alkoholhaltig wieder aus. Wird von kaltem A., Aethylsulfid oder $CHCl_3$ nicht verändert; heißes Nitrobenzol, besonders wenn mit A. oder Amylalkohol gemischt, färbt sich deutlich lackmusrot, während die Hauptmenge der Substanz schmilzt. Beim Stehenlassen unter CS_2 nimmt es reichliche Mengen davon auf und färbt sich dabei rein gelb, beim Extrahieren im Soxhletapparat mit CS_2 verlor es in 10 Stunden knapp halb soviel S, als seiner Ueberführung in Rb_2S_4 entsprechen würde. BILZ u. WILKE-DÖRFURT (*Ber.* **38**, (1905) 126).

		Ungetrocknet	Getrocknet.
		BILZ u. WILKE-DÖRFURT.	
2Rb	51.59	50.93	51.16
5S	48.41	47.74	48.17
Rb_2S_5	100.00	98.67	99.33

Dithionsaures Rubidium. $Rb_2S_2O_6$. — Zu S. 201, Z. 23 v. u. — Hexagonal; a : c = 1 : 0.6307. Beobachtete Formen: a $\{11\bar{2}0\}$, c $\{0001\}$, p $\{10\bar{1}0\}$, d $\{10\bar{1}1\}$. $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$ = *34°13'; $(0001):(10\bar{1}1)$ = 36°04'. PICCARD.

Auf S. 202, Z. 20 v. o. ist einzuschieben:

Rubidium und Fluor.

Fluorrubidium. a) *Neutrales.* RbFl. — Man neutralisiert eine wssr. Suspension von $RbCO_3$ in einer Platinschale mit HFl und dampft ein. — Kristallinisch, sll. in W., schwer in verd. HFl infolge Bildung saurer Fluoride. In wssr. Lsg. monomolekular und vollständig dissoziiert. EGGELING u. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 174). — Auch erhältlich durch starkes Glühen von b) mit NH_4Fl. CHABRIÉ u. BOUCHONNET (*Compt. rend.* **140**, (1905) 91).

		EGGELING u. MEYER.		CHABRIÉ u. BOUCHONNET.
Rb	81.8	80.9	81.54	78.89
Fl	18.2			
RbFl	100.00			

b) *Einfachsaures.* $RbHFl_2$. — Durch Neutralisation von Rb_2CO_3 mit HFl und Zufügen der gleichen Menge HFl. Etwas schwieriger lösl. als a), EGGELING u. MEYER, sehr zerfließlich und nur über konz. H_2SO_4 zu trocknen, aus der Lsg. in breiten Tafeln erhältlich, in A. und Ae. unl. CHABRIÉ u. BOUCHONNET. Greift langsam Glas an. Zerfällt in wssr. Lsg. in zwei Ionen. EGGELING u. MEYER.

		EGGELING u. MEYER.	CHABRIÉ u. BOUCHONNET.
Rb	68.6	66.7	68.34
Fl	30.64		30.47

c) *Zweifachsaures.* RbH_2Fl_3. — Behandelt man Rb_2CO_3 mit einem großen Ueberschuß von HFl, so erhält man auf dem Boden der Schale ein Salz, welches fast denselben Brechungskoeffizienten wie die Flüssigkeit hat. Sehr schwer lösl. in W. gibt beim Glühen HFl nur schwierig ab und selbst bei energischer Rotglut nicht vollständig. EGGELING u. MEYER.

	EGGELING u. MEYER.	
	ber.	gef.
Rb	59.02	57.15

Ein dreifach saures Salz müßte 51.9 % Rb enthalten.

Chlorrubidium, RbCl. — Zu S. 202, Z. 8 v. u. — Spez. Gew. bei 22.9° 2.706. BUCHANAN (*Proc. Chem. Soc.* 21, (1905) 122). — Temp. Coeff. der Leitfähigkeit: DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1895).

Bromrubidium, RbBr. — Zu S. 203, Z. 21 v. u. — Spez. Gew. bei 23.0° 3.210. BUCHANAN.

Jodrubidium. RbJ. — Zu S. 204, Z. 26 v. u. — Spez. Gew. bei 24.3° 3.428. BUCHANAN.

Jodsaures Rubidium, $RbJO_3$. — Zu S. 206, Z. 21 v. u. — Rhombisch bipyramidal, isomorph mit dem NH_4-Salz. Stark doppelbrechend. RIES (*Z. Krist.* **41**, (1905) 243).

Metaborsaures Rubidium. $Rb_2O,2B_2O_3,6H_2O$. — Zu S. 211, Z. 1 v. o. — Rhombisch. Beobachtete Formen: b $\{010\}$, c $\{001\}$, p $\{110\}$. $(110):(1\bar{1}0)$ = ca 82°; REISSIG.

Rubidiumborofluorid. $RbBFl_4$. — Zu S. 211, Z. 28 v. o. — Man setzt zu einer 35 % igen Lsg. von HFl reine Borsäure und dann genügend Rb_2CO_3.

Scheidet sich als Gallerte aus, die sich beim Abfiltrieren und Trocknen in ein kleinkristallinisches Pulver verwandelt. Dieselben Kristalle in besserer Ausbildung entstehen durch sehr langsame Verdunstung der Mutterlauge der Gallerte. Rhombisch, a : b : c = 0.8067 : 1 : 1.2949. Meist kleine, vollkommen farblose, glänzende Täfelchen nach der Basis. Spez. Gew. 2.82 bei 20°. ZAMBONINI (*Z. Krist.* **41**, (1905) 53).

Oxalsaures Rubidium. a) *Neutrales.* $Rb_2C_2O_4,H_2O$. — Zu S. 213, Z. 12 v. o. — Rhombisch; wahrscheinlich isomorph dem K-Salz. PICCARD (*J. prakt. Ch.* **86**, 449).

b) *Saures.* α) $RbHC_2O_4$. — Zu S. 213, Z. 25 v. o. — Monoklin; Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, m{110}, o{111}. (110) : $(1\bar{1}0)$ = 58°00′; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 27°30′. PICCARD l. c.

Zu S. 213, Z. 8 v. u. — Hier ist einzuschieben:

FF. $RbHC_2O_4,HFl$. — Entspricht völlig dem analogen K-Salz. (S. 490). Schwer lösl. in HFl. WEINLAND u. STILLE (*Ann.* **238**, 151).

	berechn.	WEINLAND u. STILLE. gefund.	
Rb	43.93	43.6	
Fl	9.77	9.55	9.57

β) $RbHC_2O_4.H_2C_2O_4,2H_2O$. — Zu S. 213, Z. 13 v. u. — Triklin; a : b : c = 0.5858 : 1 : 0.6752; α = 85°38′; β = 97°49′; γ = 79°44′. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, m{110}, a{100}, n{210}, $r\{10\bar{1}\}$, q{011}, $k\{0\bar{1}1\}$, g{021}, o{111}, $o'\{11\bar{1}\}$, $x\{11\bar{2}\}$. (100) : (010) = *101°0′; (001) : (010) = *95°54′; (001) : (100) = *81°14′; (110) : (010) = 68°16′; (001) : (011) = 36°4′; (001) : $(0\bar{1}1)$ = 32°17′; (001) : (111) = 47°58′; (001) : $(\bar{1}\bar{1}1)$ = *54°3′; $(11\bar{1})$: (100) = *54°19; (001) : $(\bar{1}01)$ = 54°31. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç.* **33**, (1900) 141; *Z. f. Kryst.* **35**, 656). Isomorph mit dem entspr. K- und NH_4-Salz.

Weinsaures Rubidium, $Rb_2H_4C_4O_6$. — Zu S. 313, Z. 8 v. u. — Ist nach H. TRAUBE trigonal trapezoëdrisch. a : c = 1 : 1.8240. Beobachtete Formen: $r\{10\bar{1}1\}$, $r'\{01\bar{1}1\}$, $\varrho\{10\bar{1}2\}$, $\varrho'\{01\bar{1}2\}$, $s\{20\bar{2}1\}$, $s'\{02\bar{2}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$. $(10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$ = 25°23; $(10\bar{1}1) : (01\bar{1}2)$ = 51°57¾′; $(10\bar{1}1) : (10\bar{1}2)$ = 18°8¼. (WYROUBOFF: 53°45′ und 18°20.) H. TRAUBE (*Z. f. Kryst.* **30**, 403; *Sitzungsber. der Berl. Akad.* **1895**, 195—205).

CÄSIUM.

Darstellung. — Zu S. 216, Z. 13 v. o. — Nach der Methode von HACKSPILL wie Rubidium. Vgl. S. 492.

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 216, Z. 26 v. o. — Siedep. 670° bei 760 mm. RUFF u. JOHANNSEN (*Ber.* **38**, (1905) 3601).

Spektrum. — Zu S. 217, Z. 14 v. o. — KONEN u. HAGENBACH (*Physik. Ztschr.* **4**, (1903) 801).

Reaktionen der Salze. — Zu S. 217, Z. 9 v. u. — Natriumkobaltnitrit fällt sehr schwer lösliches Cäsiumkobaltnitrit. MONTEMARTINI u. MATTUCCI (*Gazz. chim. ital.* **23**, (1903) 189).

Auf S. 218, Z. 22 v. u. ist einzuschieben:

AA. *Cäsiumdioxyd.* Cs_2O_2. — Leitet man trockenen O in eine Lsg. von $CsNH_3$ in NH_3, so wird dieselbe entfärbt. Es entsteht Cs_2O_2, welches mit $CsNH_3$ teilweise unter Bildung von $CsNH_2$ reagiert: $Cs_2O_2 + 2CsNH_3 = 2CsOH + 2CsNH_2$. Das so entstehende Reaktionsgemisch

ist nach Vertreibung des NH_3 bei 150° explosiv, ebenso schon bei gew. Temp. bei Einwirkung von W. oder trockenem O. — Rein erhältlich, wenn man die Reaktion sich rasch vollziehen läßt z. B. durch Schütteln der Lsg. von $CsNH_3$ in NH_3 mit überschüssigem O bis zur Entfärbung und Absaugen an der Pumpe. — Ziemlich voluminöses, blaßrötlichweißes Pulver, aus mikroskopischen, verworrenen Nädelchen bestehend, schmilzt beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen kristallinischen M. erstarrt. Gibt bei der Zersetzung pro Milliatom Cs 5.46 ccm O (Rechn. 5.56 ccm). RENGADE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1536).

AB. *Cäsiumtrioxyd.* Cs_2O_3. — Man verfährt wie zur Darst. von Cs_2O_2, schüttelt aber nicht nur bis zur Entfärbung mit O, sondern länger, wobei sich der Nd. chokoladebraun färbt. Man unterbricht beim Maximum der Färbung. — Weniger voluminös als Cs_2O_2, unter dem Mikroskop kleine, sehr gut ausgebildete Rauten. Schwärzt sich beim Erhitzen und schmilzt dann zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallisiert. Pro Milliatom Cs absorbierter O 16.2 ccm; davon aktiver 10.43 ccm (Rechn. 16.8 und 11.2 ccm). RENGADE.

AC. *Cäsiumtetroxyd.* Cs_2O_4. — Man schüttelt noch länger mit O, als zur Bildung von Cs_2O_3 notwendig war. Der Nd. wird gelb, unter dem Mikroskop kleine Nadeln, mit $CsNO_2$ und $CsNO_3$ (gebildet aus $CsNH_2$, vgl. Cs_2O_2 und $CsNH_2$) etwas verunreinigt. Gab pro Milliatom Cs 22.26 ccm O, davon aktiven 15.63 (Rechn. 22.4 und 16.8 ccm). RENGADE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1537).

Cäsiumamid. $CsNH_2$. — Zu S. 219, Z. 7 v. o. — Man leitet trockenes NH_3 bei 120° über geschmolzenes Cs. — Entsteht auch durch spontane Zersetzung von $CsNH_3$ (vgl. unten). — Weiß, sll. in NH_3, daraus in mikroskopischen Prismen oder Blättchen kristallisierend. Schmilzt im Vakuum bei etwa 260°. Die Lsg. in flüssigem NH_3 absorbiert bei —60° leicht O unter Bildung von CsOH, $CsNO_2$ und etwas $CsNO_3$. $2CsNH_2 + O_2 = CsNO_2 + CsOH + NH_3$. — CO_2 wird in der Hitze rasch absorbiert; W. zersetzt bei Luftzutritt unter Feuererscheinung, bei Luftabschluß ohne solche nach $CsNH_2 + H_2O = CsOH + NH_3$. — RENGADE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1183).

Cäsiumammonium, $CsNH_3$. — Zu S. 219, Z. 15 v. o. — Zersetzt sich in Lsg. von flüssigem NH_3 sehr langsam in $CsNH_2$ und H, schneller, wenn das überschüssige NH_3 verdampft ist. RENGADE. Ueber Einwirkung von O auf $CsNH_3$ vgl. Cs_2O_2, Cs_2O_3 und Cs_2O_7.

Ueber die Nichtexistenz des $CsNH_3$ vgl. KNH_3, S. 480. Die Lsg. von Cs in NH_3 zersetzt sich bei gewöhnl. Temp. in 1 bis 2 Stunden in $CsNH_2$ und H. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 841).

Salpetersaures Cäsium, $CsNO_3$. — Zu S. 219, Z. 30 v. u. — Nach WALLERANT (*Compt. rend.* **137**, (1903) 805) dicht unter dem Schmp. kubisch, wird beim Abkühlen rhomboedrisch, bei weiterem Abkühlen auf die Temp. der flüssigen Luft wieder optisch isotrop.

Hexagonal; a : c = 1 : 0.713. Beobachtete Formen: c {0001}, a {$11\bar{2}0$}, p {$10\bar{1}0$}, o {$10\bar{1}1$}, x {$30\bar{3}4$}, y {$11\bar{2}1$}. Prismatischer Habitus. (0001) : ($10\bar{1}1$) = 39°29'; (0001) : ($10\bar{2}1$) = 35°30'; (0001) : ($30\bar{3}4$) = 18°9'. BUNSEN.

Zu S. 219, Z. 18 v. u. — Bei gew. Temp. lösen sich in Glycol 8 %. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 359).

Auf S. 219, Z. 11 v. u. ist einzuschieben:

E ab) $3CsNO_3,10H_2O$. — Durch Umkristallisieren des gewöhnlichen

Nitrats aus konz. siedendem Alkohol. Kristallinisch. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 422).

Auf S. 220, Z. 10 v. o. ist einzuschieben:

AB. *Fünffach-Schwefelcäsium, Cäsiumpentasulfid*, Cs_2S_5. — Darstellung und Eigenschaften wie die des Rubidiumpentasulfids (S. 492). Nicht hygroskopisch, mehrere Tage an der Luft unveränderlich, bedeckt sich schließlich mit gelblich-weißen, mikroskopischen, undeutlichen Nadeln. Spez. Gew. 2.806 bei 16°. Schmp. 202°, beim Schmelzen größerer Massen 204 bis 205°. In A. von 70% schon in der Kälte mit dunkelrotgelber Farbe lösl., unzersetzt daraus umkristallisierbar. BILZ u. WILKE-DÖRFURT (*Ber.* **38**, (1905) 129).

		BILZ u. WILKE-DÖRFURT.		
		Kristallisiert.	Aus A. umkrist.	Entwässert.
2Cs	62.38	59.17	60.02	62.35
5S	37.62	35.85		37.45
H_2O	—	4.67		—
Cs_2S_5	100.00	99.69		99.80

Schwefelsaures Cäsium. a) *Neutrales*, Cs_2SO_4. — Zu S. 220, Z. 16 v. u. — Bei gew. Temp. lösen sich in Glycol 3.0 bis 3.2%. OECHSNER DE CONINCK.

b) *Saures*, $CsHSO_4$. — Zu S. 221, Z. 9 v. o. — Rhombisch; Beobachtete Formen: p{110}, b{010}, c{001}. (110) : $(1\bar{1}0)$ = ca. 72°. BUNSEN.

Chlorcäsium. CsCl. — Zu S. 223, Z. 18 v. u. — Spez. Gew. bei 23.1° 3.982. BUCHANAN (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 122).

Zu S. 223, Z. 14 v. u. —

Molek. Gefrierpunktserniedr.:	3.332°	3.431°	3.509°	3.570°
In Lsgg. von Normalität:	0.208	0.104	0.0518	0.0256

JAHN (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 129).

Es lösen sich in 100 g W. bei:	0.3°	10°	20°	30°	40°
T. CsCl:	61.9	63.5	64.9	66.3	67.4

HINRICHSEN u. SACHSEL (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 81). Bei gew. Temp. lösen sich in Glycol 10.6 bis 10.8%. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 359).

Bromcäsium. CsBr. — Zu S. 224, Z. 5 v. o. — Spez. Gew. bei 21.4° 4.455. BUCHANAN.

Jodcäsium. CsJ. — Zu S. 225, Z. 21 v. o. — Spez. Gew. bei 22.8° 4.508. BUCHANAN.

Kohlensaures Cäsium. Cs_2CO_3. — Zu S. 232, Z. 16 v. u. — *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 422.

Zu S. 233, Einzuschalten hinter D. *Rechtsweinsaures Cäsium.* a) *Normales*, $Cs_2H_4C_4O_6$. — Trigonal trapezoëdrisch. Beobachtete Formen: r$\{10\bar{1}1\}$, r'$\{01\bar{1}1\}$, ϱ$\{10\bar{1}2\}$, ϱ'$\{01\bar{1}2\}$, s$\{20\bar{2}1\}$, s'$\{02\bar{2}1\}$, m$\{10\bar{1}0\}$. $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0)$ = 25°36'; $(10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$ = 53°36½'; $(10\bar{1}1):(0\bar{1}12)$ = 51°21'; $(10\bar{1}1):(\bar{1}0\bar{1}2)$ = 18°11'. H. TRAUBE (*Ber. Berl. Akad.* **1895**, 195; *Z. Kryst.* **30**, (1899) 404.

LITHIUM.

Vorkommen. — Zu S. 234, unten. — VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1893) 42) fand Li in fast allen untersuchten Mineralien, auch da, wo es bisher nicht vermutet wurde; eigentümlicherweise fehlte es in den Staßfurter Salzen.

Zu S. 235, Z. 7. v. u. — Lithium findet sich bereits im menschlichen Embryo, und zwar hauptsächlich in der Lunge. HERRMANN (*Pflüg. Arch.* **109**, (1905) 26).

Gewinnung. — Zu S. 237, Z. 1 v. u. — Hier ist einzuschieben: IV. *Aus Salinenmutterlaugen.* — Die Mutterlauge der Saline von Orb enthielt $^3/_8$% Li; dampfte man dieselbe mehrmals ein, indem man inzwischen auskristallisieren ließ, so schied sich zunächst NaCl, dann KCl, schließlich $MgCl_2$ aus, während die Mutterlauge sich auf 30% Li anreicherte. Dieses konnte durch Aussalzen mit festem $MgSO_4$ in Gestalt von Li_2SO_4 gewonnen werden, und (da letzteres in der Hitze kaum stärker löslich ist, als in der Kälte) leicht von Verunreinigungen durch Kristallisation getrennt werden. SIEBERT (*Pharm. Centr.-H.* **46**, (1905) 368).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 239, Z. 19 v. u. — Schmp. 177.84°. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **6**, (1905) 74). Der elektrische Leitwiderstand ändert sich bis zum Schmp. genau linear mit der Temp. Bei 0° ist der spez. Widerstand 0.089285, bei 230° 0.452484°, der Temperaturkoeffizient von 0° bis zum Schmp. 0.004568, vom Schmp. bis 230° 0.002729, das Verhältnis der Widerstände beim Schmp. zwischen festem und flüssigem Zustande 2.51 (größer als bei K und Na). BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **6**, (1905) 74).

Der Siedep. bei 760 mm läßt sich in eisernen Gefäßen nicht bestimmen, da dieselben vorher schmelzen. Er liegt jedenfalls über 1400°. RUFF u. JOHANNSEN (*Ber.* **38**, (1905) 3601).

Atom- und spez. Wärme bei:

Temperat.:	−100°	0°	+100°	+150°	+190 bis 200°
Spez. Wärme:	0.5997	0.7951	1.0407	1.2089	1.3745
Atomwärme:	4.2	5.6	7.3	8.5	9.5

LAEMMEL (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 551).

Ueberführungszahl, bestimmt aus Li_2SO_4:

V =	0.5	1	2
(1—n) Li =	0.35	0.37	0.39

KÜMMELL (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 94).

Zu S. 240, Z. 18 v. o. — Magnetische Kraft des Lithiums 0.3836×10^{-5}. BERNINI (*Physikal. Ztschr.* **6**, (1905) 109).

Spektrum. — Zu S. 242, Z. 3 v. o. — KONEN u. HAGENBACH (*Physik. Ztschr.* **4**, (1903) 801). LENARD (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 636).

Lithiumhydroxyd. LiOH. — Zu S. 244, Z. 6 v. u. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145).

Stickstoffwasserstoffsaures Lithium. LiN_3. — Zu S. 246, Z. 2 v. o. — Nach DENNIS u. BROWNE (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 68) kristallisiert das Salz niemals wasserfrei, sondern stets mit 1 Mol. H_2O.

Ammoniaklithium. $LiNH_3$. — Zu S. 247, Z. 6 v. o. — Lies statt „Lithiumacetylid-Acetylen": „Lithiumacetylid".

Ueber Nichtexistenz dieser Verbindung vgl. KNH_3, S. 480.

1 Grammatom Li löst sich bei	0	−25	−50	−80°
in Mol. NH_3	3.93	3.93	3.93	3.93.

Die Lsg. zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. in 2 bis 3 Wochen zu $LiNH_2$ und H, bei erhöhter Temp. schneller. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 840).

Salpetersaures Lithium. $LiNO_3$. — Zu S. 247, Z. 8 v. u. — Elektrolyse von feurigflüssigem $LiNO_3$: Bogorodski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 703).

Zu S. 248, Z. 11 v. o. — Der kryohydratische Punkt liegt bei —17.8°, oberhalb desselben ist feste Phase das Trihydrat, welches bei 29.6° in $2LiNO_3,H_2O$, und bei 61.1° in das Anhydrid übergeht. Donnan u. Burt (*S. Chem. Soc.* **83**, (1903) 335).

Zu S. 248, Z. 33 v. o. — Leitfähigkeit in W.: Ostwald (*Allgem. Chem.*, Leipzig 1893). — Ueber Leitfähigkeit in W., A. und Methylalkohol und deren Gemischen: Jones u. Carroll (*Americ. Chem. J.* **32**, (1904) 521). Leitfähigkeit und Viskosität in derartigen Mischungen: Jones u. Bingham (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 481). Leitvermögen in Aceton: Dutoit u. Levier (*Journ. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435). Brechungsindex der Lsg.: Chéveneau (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Zu S. 248, Z. 14 v. u. — Ueber Existenz von Alkoholaten: Jones u. Getman (*Americ. Chem. J.* **32**, (1904) 338).

Schwefelsaures Lithium. Li_2SO_4,H_2O, — Zu S. 250, Z. 18 v. o. — Monoklin sphenoidisch; a : b : c = 1.6102 : 1 : 0.5643; β = 92°31'. Beobachtete Formen: I. r $\{101\}$, s $\{\bar{1}01\}$, a $\{100\}$, t $\{301\}$, m $\{110\}$, o 121$\}$, m $\{1\bar{1}0\}$, n $\{2\bar{1}0\}$; II. r $\{101\}$, s $\{\bar{1}01\}$, a $\{100\}$, t $\{301\}$, m $\{1\bar{1}0\}$, o $\{1\bar{2}1\}$, m' $\{110\}$, n' $\{210\}$. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *116°16'; (100) : (301) = *42°23'; $(\bar{1}00)$: $(\bar{3}01)$ = *44°45'. Zwillinge nach r. Der analoge elektrische Pol liegt stets an dem Ende der b-Achse, an welchem n auftritt. Groth (*Physik. Krist.* 1905, 362); Scacchi, Rammelsberg (*Krist. phys. Chemie* 1881, I, 404).

Zu S. 251, Z. 14 v. o. — Brechungsindex der Lsg.: Chéveneau. Dissoziationsgrad: Kümmell (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 94). Leitvermögen in wssr. Lsg.: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161).

Dithionsaures Lithium. $Li_2S_2O_6,2H_2O$. — Zu S. 252, Z. 7. v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.9657 : 1 : 0.5780. Beobachtete Formen: a $\{100\}$, b $\{010\}$, p $\{110\}$, n $\{310\}$, r $\{101\}$, o $\{111\}$, s $\{121\}$, Prismatisch nach r. (110) : $(1\bar{1}0)$ = *88°00'; (101) : $(\bar{1}01)$ = 61°48'; (111) : $(1\bar{1}1)$ = 52°44'; $\{111\}$: $(\bar{1}11)$ = *54°48'. Rammelsberg (*Pogg. Ann.* **128**, 320).

Schwefelsaures Lithium-Ammonium. $(NH_4)LiSO_4$. — Zu S. 252, Z. 18 v. u. — Die Löslichkeit des Doppelsalzes ist nahezu konstant, im Gegensatz zu derjenigen seiner Komponenten. Sie beträgt bei —10° 35.25 %, bei + 70° 36.18 %. Der eutektische Punkt, bei welchem die Lsg. mit zwei verschiedenen festen Stoffen gesättigt ist und bei welchem 64.85 T. Eis mit 35.15 T. $LiNH_4SO_4$ im Gleichgewicht sind, wird bei —20.7° erreicht. Die Löslichkeitslinie des Doppelsalzes wird durch das Auftreten der einzelnen festen Komponenten begrenzt, neben denen es jedoch beständig ist. Eine bei 30° mit $Li(NH_4)SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Lsg. enthält 39.46 % $(NH_4)_2SO_4$ und 6.40 % Li_2SO_4, eine solche, die mit dem Doppelsalz und Li_2SO_4 gesättigt ist, enthält 12.43 % $(NH_4)_2SO_4$ und 21.86 % Li_2SO_4. Durch Zufügen von Li_2SO_4,H_2O zu der gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ entsteht zuerst festes $(NH_4)_2SO_4$, dann neben diesem das Doppelsalz, dann dieses allein, dann tritt festes Li_2SO_4 auf, welches schließlich allein vorhanden ist. Schreinemakers u. Cocheret (*Chem. Weekbl.* 2, (1905) 771); *C.-B.* **1906**, I, 217).

Selensaures Lithium. Li_2SeO_4,H_2O. — Zu S. 253, Z. 19 v. o. — Monoklin; a : b : c = 1.6803 : 1 : 2.5960; β = 107°31'. Beobachtete Formen: a $\{100\}$, b $\{010\}$, c $\{001\}$, m $\{110\}$, r $\{101\}$, r' $\{\bar{1}01\}$. Dünne Plättchen nach c. (110) : $(1\bar{1}0)$ = 116°3'; (001) : (110) = 80°50'; (101) : (100) = 27°20'; spaltbar nach c. Häufig Zwillinge nach einem hinteren Orthodoma. Topsöe, Rammelsberg (*Krist. phys. Chem.* **1881**, I, 500).

Chlorlithium. LiCl. — Zu S. 256, Z. 1 v. o. — Brechungsindex der Lsg.: Chéveneau (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Leitvermögen in wssr. Lsg.: Kohlrausch u. Grotrian, Kohlrausch u. Holborn, (*Leitvermögen der Elektrolyse*, Leipzig 1898); Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* **26**, (1885) 161); Ostwald (*Allgem. Chem.*, Leipzig 1893). Temperaturkoeff. der Leitfähigk.: Kohlrausch u. Holborn; Kohlrausch; Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 96).

Zu S. 256, Z. 6 v. o. — Formel für die Gefrierpunktserniedrigung von weniger als 0.1-normalen Lsgg. von LiCl: $3.6116N—0.88570N^2$. (N = Normalität.) — Für stärkere Lsgg.:

Normalität:	0.294	0.254	0.204	0.151
Mol. Erniedr.:	3.533°	3.490°	3.481°	3.470°

Jahn (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 129).

Zu S. 256, Z. 15 v. o. — Ueber Existenz von Alkoholaten: JONES u. GETMAN (*Americ. Chem. J.* **32**, (1904) 338). In Glycol lösen sich bei 15° 11 % LiCl. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275).

Chlorsaures Lithium. $LiClO_3$. — Zu S. 257, Z. 21 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: OSTWALD.

Ueberchlorsaures Lithium. $LiClO_4$. — Zu S. 257, Z. 29 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: OSTWALD.

Bromlithium. LiBr. — Zu S. 258, Z. 17 v. o. — In Glycol lösen sich bei 14.7° 37.5 % LiBr. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275). Leitvermögen in Aceton: DUTOIT u. LEVIER (*Journ. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435).

Jodlithium. LiJ. — Zu S. 259, Z. 8 v. o. — Leitvermögen in W.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145); OSTWALD (*Allgem. Chem.*, Leipzig 1893). Leitvermögen in Aceton: DUTOIT u. LEVIER (*Journ. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435). In Glycol lösen sich bei 15.3° 28 % LiJ. OECHSNER DE CONINCK.

Auf S. 259 vor Zeile 14 v. u. ist einzuschieben:
AB. *Lithiumpolyjodid.* — Ueber *Polyjodide* vgl. Kaliumpolyjodid, DAWSON u. GOODSON, S. 486, nur ist beim Lithium zu bemerken, daß eine molekulare Verb. von der Zusammensetzung LiJ, $C_6H_5.NO_2$ existiert.

Metahyperjodsaures Lithium. Li_2O,J_2O_7. — Zu S. 260, Z. 23 v. u. — Tetragonal. a : c = 1 : 1.5272. Beobachtete Formen: o{111}, d{101}. (111) : (1$\bar{1}$1) = 79°42′; (101) : (011) = 72°22′; (101) : (10$\bar{1}$) = *66°49′. RAMMELSBERG.

Unterphosphorigsaures Lithium. LiH_2PO_2,H_2O. — Zu S. 261, Z. 14 v. o. — Monoklin. a : b : c = 1.6228 : 1 : 1.9518; β = 100°8′. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, q{011}, r{$\bar{1}$01}. Prismatisch nach der c-Achse. (011) : (0$\bar{1}$1) = *125°00′; (100) : (001) = *79°52′; (001) : ($\bar{1}$01) = 56°20′. RAMMELSBERG (*Krist. phys. Chem.* **1881**, I, 531).

Auf S. 261, vor Z. 20 v. u. ist einzuschieben:
BB. *Phosphorigsaures Lithium. Saures.* LiH_2PO_3. — Man neutralisiert eine Lsg. von phosphoriger Säure gegen Methylorange mit Li_2CO_3 oder LiOH. Aeußerst lösl. in W.; die syrupöse Mutterlauge muß im Vakuum auf einer Thonplatte entfernt werden. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 308).

			AMAT.
Li_2O	30	18.13	18.18
2P	62	35.46	35.23
$2H_2O$	36	20.45	21.08
3O	48	25.96	—
LiH_2PO_3	176	100.00	

BC. *Pyrophosphorigsaures Lithium.* $Li_2H_2P_2O_5$. — Dargestellt durch Entwässern von LiH_2PO_3 im Vakuum bei 160 bis 165°. Weiß, sll. in Wasser. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 352). LiH_2PO_3 verlor 10.1 H_2O; Rechn. 10.3.

Lithiumkarbonat. Li_2CO_3. — Zu S. 268, Z. 13 v. u. — Ueber Löslichkeit von Li_2CO_3 in Alkalisalzlsgg.: GEFFCKEN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 197). Zu S. 269, Z. 29 v. o. — Leitfähigkeit in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145); VINCENTINI (*Atti di Torino* **20**, (1885) 869).
Zu S. 269, Z. 18 v. u. — Die Aufnahmefähigkeit einer Li_2CO_3-Lsg. für gasf. CO_2 ist nicht so groß, wie einer Bildung von $LiHCO_3$ entsprechen müßte. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1247).

Lithiumoxalat, saures. $LiHC_2O_4,H_2O$. — Zu S. 270, Z. 10 v. u. — (Bei

RAMMELSBERG (*Hdbch. der Krist. phys. Chem.*) mit 1/4 H_2O angegeben). Monoklin, a : b : c = 0.5390 : 1 : 1.0346; β = 98°23. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, r'{$\bar{1}$01}, q{011}, o{$\bar{1}$11}. (011) : (0$\bar{1}$1) = *91°20'; (100) : (001) = *81°37'; ($\bar{1}$11) : (010) = *63°15'; (001) : ($\bar{1}$01) = 69°14'. GRAILICH.

Kaliumlithiumsulfat. $LiKSO_4$. — Zu S. 271, Z. 22 v. u. — Hexagonal. a : c = 1 : 1.665. Beobachtete Formen: c{0001}, p{10$\bar{1}$0}, o{10$\bar{1}$1}, s{10$\bar{1}$2}. (0001) : (10$\bar{1}$1) = *62°30'; (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$0$\bar{1}$1) = 52°40'; (0001) : (10$\bar{1}$2) = 43°54'. RAMMELSBERG (*Krist. phys. Chem.* 1881, I, 407).

NATRIUM.

Vorkommen. — Zu S. 273, Z. 6 v. o. — Die zehn Meilen dicke, feste Erdrinde enthält 2.36% Na, der Ozean 1.14%, im Mittel, einschl. der Luft, 2.23%. CLARKE (*Chem. N.* **61**, 31; *J. B.* **1890**, 414).

Darstellung. — Zu S. 274, Z. 13 v. u. — Aus einer auf elektrolytischem Wege gewonnenen schmelzflüssigen Legierung von Natrium mit Blei (vgl. S. 286) gewinnt man das Natrium dadurch, daß diese Legierung in einer Zelle, welche geschmolzenes NaOH als Elektrolyten enthält, als Anode verwendet wird. ASHCROFT (*D. R.-P.* 158574).

Zu S. 274, Z. 8 v. u. — Da sich bei der Elektrolyse von NaCl viel Na in dem geschmolzenen NaCl auflöst, so verwendet man besser ein Gemisch von NaCl mit NaFl, oder ein NaCl und KFl ergebendes Gemisch von KCl und NaFl. KONSORT. F. CHEM. INDUSTR. *D. R.-P.* 160540).

Kolloidales Natrium. — Zu S. 276, Z. 25 v. o. — Darstellung und Eigenschaften genau wie beim kolloidalen Kalium (vgl. S. 478). Die Farbe ist violett. SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3618).

Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 276, Z. 6 v. u. — Der von Natriummetall stets eingeschlossene Wasserstoff tritt auch bei der Darstellung von Amalgam zutage: er rührt wahrscheinlich von einem Gehalt an Natriumhydrid her. KAHLENBERG u. SCHLUNDT (*Journ. of phys. Chem.* **9**, (1905) 257).

Zu S. 276, Z. 3 v. u. — Plastizität des Natriums: SLATOWRATSKI u. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 341).

Zu S. 277, Z. 14 v. u. — Siedep. bei 760 mm 877.5°. RUFF u. JOHANNSEN (*Ber.* **38**, (1905) 3601). Natrium bildet beim Verdampfen eine scharf begrenzte Wolke. WOOD (*Phil. Mag.* [6] **3**, (1902); [6] **8**, (1904) 296). Dieses Phänomen zeigt sich nicht beim Verdampfen im Wasserstoff oder im Vakuum. BEVAN (*Proc. Cambridge Philos.* **13**, (1905) 129). — Na verdampft schon 2° über seinem Schmp. merklich. BEVAN. — Dampfdruck des Natriums bei:

Temp.:	380	420	480	520	540	550	560	570°
mm:	1.2	2.0	6.1	12.4	18.5	23.0	33.2	80.0

GEBHARDT (*Verh. Dtsch. phys. Ges.* **3**, (1905) 184; *C.-B.* **1905**, I, 1631).

Zu S. 277, Z. 4 v. u. — Spez. Wärme des Natriums bei

0—20°	20—56.5°	56.5—78°	78—97.63°	97.63—100°	100—157°
0.2970	0.3071	0.3191	0.329	0.333	0.333

Latente Schmelzwärme 17.75 Kal. BERNINI (*Physik. Ztschr.* **7**, (1906) 168).

Zu S. 278, Z. 12 v. o. — Magnetische Kraft des Natriums 0.5438×10^{-6}. BERNINI (*Physik. Ztschr.* **6**, (1905) 109). — Elektrische Leitfähigkeit desselben: $\lambda_{18.7} = 21.5 \times 10^{-5}$, Temperaturformel $\lambda_t = \lambda_{18}$ (1—0.004336 t). LOHR (*Ber. Wien. Akad.* **113**, (1904) IIa, 911).

Chemische Eigenschaften. — Zu S. 279, Z. 22 v. u. — Bei Berührung mit Hydrazin färbt es sich erst blau, dann grün; nach einiger Zeit ent-

wickelt sich unter lebhafter Reaktion H und NH_3 unter Abscheidung brauner Flocken. LOBRY DE BRUYN (*Rec. trav. Pays-Bas* 15, 174; *J. B.* 1897, 545).

Spektrum. — Zu S. 282, Z. 11 v. o. — *Weiteres über das Spektrum*: LEHMANN (*Physikal. Ztschr.* 5, (1904) 823) (ultrarotes); KONEN u. HAGENBACH (*Physikal. Ztschr.* 4, (1903) 512); LENARD (*Ann. Phys.* [4] 11, (1903) 636); GEEST (*Physikal. Ztschr.* 6, (1905) 166). Fluoreszenzspektrum PUCCIANTI (*Att. dei Linc.* [5] 13, II (1904) 433); WOOD (*Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 408; *Physikal. Ztschr.* 7, (1906) 105). — Resonanzstrahlung von Na-Dampf bei Beleuchtung mit hellem Na-Licht: WOOD (*Phil. Mag.* [6] 10, (1905) 513).

Zu S. 282, Z. 24 v. o. — BOUGAULT (*J. Pharm. Chim.* [6] 21, (1906) 437).

Natriumhydrid. NaH. — Zu S. 283, Z. 17 v. u. — Lösungswärme 25.80 Kal. — Bildungswärme $H_{2\,gasf.} + Na_{fest} = NaH_{fest} + H_{gasf.} \ldots + 16.60$ Kal.; $H_{2\,fest} + Na_{fest} = NaH_{fest} + H_{gasf.} \ldots + 16.00$ Kal. DE FORCRAND (*Compt. rend.* 140, (1905) 990).

Natriumoxyd. Na_2O. — Zu S. 284, Z. 7 v. u. — Man mahlt Na mit Na_2O_2 zusammen und bringt die erhaltene Mischung zur Umsetzung. BAD. ANILIN- U. SODAFABR. (*D. R.-P.* 147933).

Natriumhydroxyd. NaOH. — Zu S. 286, Z. 1 v. o. — Ausgedehntere Verwendung findet das sogenannte Glockenverfahren, STEINER (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 317). Bei diesem findet sich oberhalb der am Boden liegenden Kathode eine Glocke aus nicht leitendem Material, welche in ihrem oberen Teil die Anode trägt. Infolge des verschiedenen spez. Gew. bleibt die Kathodenlauge (NaOH) am Boden, die Anodenlauge (Cl) oben unter der Glocke, und dazwischen eine neutrale Schicht. Die Kathodenlauge fließt durch ein Ueberlaufrohr fortwährend ab, oberhalb der Anode fließt frische NaCl-Lsg. zu. Ueber Theorie und Technik der neutralen Zone: STEINER (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 317, 713); ADOLPH (ebenda 449).

Zu S. 286, Z. 15 v. o. — ELMORE (*D. R.-P.* 156196); KETTEMBEIL u. CARRIER (*Ztschr. Elektrochem.* 10, (1904) 561); GURWITSCH (*D. R.-P.* 145749).

Zu S. 286, Z. 22 v. o. — WUNDER (*D. R.-P.* 165487) elektrolysiert eine Mischung von NaCl und SiO_2 nach $6NaCl + 3SiO_2 = Na_2Si + 2Na_2SiO_3 + 6Cl$, wobei sich die beiden ersteren an der Kathode abscheiden und mit W. und Aetzkalk in NaOH übergeführt werden.

Zu S. 286. Z. 24 v. o. — NEUBURGER (*Z. angew. Chem.* 17, (1904) 1437, 1473).

Zu S. 287, Z. 20 v. u. — Man setzt NaCl mit $Ni(OH)_2$ bei Gegenwart von NH_3 um, wobei sich außer NaOH noch $Ni(NH_3)_2Cl_2,4NH_3$ bildet, das in der Lauge unl. ist. Es wird durch $CaCl_2$-Lsg. wieder in NH_3 und $Ni(OH)_2$ zerlegt. FRASCH (*J. Soc. Chem. Ind.* 24, (1905) 17).

Zu S. 288, Z. 18 v. u. — Ueber Kristallolumineszenz, TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* 53, (1905) 1).

Natriumhydroxyd. $2NaOH.7H_2O$. — Zu S. 289, Z. 12 v. u. — Monoklin, a : b : c = 0.896 : 1 : 0.574; $\beta = 104°$. Beobachtete Formen: b{010}, c{001}, m{110}, r{201}. o{111}, o'{$\bar{1}$11}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 82°; (110) : (001) = 79°. Nur angenäherte Messung. G. ROSE.

Zu S. 291, Z. 18 v. o. — Spez. Gew. der Lsg. bei 60°/4° und 80°/4°: WEGSCHEIDER u. WALTER (*Monatsh.* 26, (1905) 685); WEGSCHEIDER (*Monatsh.* 27, (1906) 13).

Zu S. 293, Z. 3 v. o. — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit: ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 96); SCHALLER (*Z. physik. Chem.* 25, (1898) 497) (bei hoher Temp.).

Zu S. 293, Z. 11 v. o. — Brechungsindex der Lsg.: CHÉVENEAU (*Compt. rend.* 138, (1904) 1483).

Natriumperoxyd. Na_2O_2. — Zu S. 296, Z. 14 v. o. — Gibt mit Polyphenolen verschiedene charakteristische Farbenreaktionen. ALVAREZ (*Chem. N.* 91, 125).

Natriumtrioxyd. Na_2O_3. — Zu S. 296, Z. 5 v. u. — Reagiert mit CO_2 nach $Na_2O_3 + CO_2 = Na_2CO_3 + O_2$. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [8] 7, (1906) 5).

Natriumamid. $NaNH_2$. — Zu S. 298, Z. 24 v. o. — In flüssigem NH_3 unl. RENGADE (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1183).

Zu S. 298, untere Hälfte. — Bei der Einwirkung von W. entsteht freier Wasserstoff infolge von Einschlüssen metallischen Natriums, ferner N. Beim Eintragen von gepulvertem $NaNH_2$ in warmes W., welches mit CO_2 gesättigt ist, bildet sich etwas Cyanamid. — Bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 im Reagensglase findet äußerst heftige Reaktion statt. In einer N-Atmosphäre bildet sich hierbei NH_4Cl, NaCl und eine unl. Phosphorverbindung, welche nicht in reinem Zustande zu isolieren war. — Gelber Phosphor liefert eine schokoladenbraune Verbindung, welche nach Knoblauch riecht, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist, und Natriumphosphid neben anderen Verbindungen des P zu enthalten scheint. WINTER (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1905) 1484).

Natriumammonium. $NaNH_3$. — Zu S. 299, Die bei KNH_3, S. 479 von JOANNIS gemachten Beobachtungen gelten auch für $NaNH_3$. — Ueber Nichtexistenz dieser Verb. vgl. KNH_3, S. 480.

Löslichkeit des Na in NH_3: 1 Grammatom Na löst sich bei:

Temp.:	+22	0	—30	—50	—70	—105°
in Mol. NH_3	6.14	5.87	5.52	5.39	5.20	4.98.

Die Lsg. zersetzt sich bei gewöhnl. Temp. in 2 bis 3 Wochen zu $NaNH_2$ und Wasserstoff. RUFF u. GEISEL (*Ber.* **39**, (1906) 839).

Salpetersaures Natrium. $NaNO_3$. — Zu S. 305, Z. 1 v. o. — Analysen von techn. $NaNO_3$: LECRENIER (*Bull. soc. chim. Belg.* **18**. (1904) 404).

Zu S. 305, Z. 21 v. u. — Elektrolyse von feuerflüssigem $NaNO_3$: BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 703). Ueber Leitfähigkeit von geschmolzenem $NaNO_3$, welches mit anderen Salzen (KNO_3, LiCl, BaCl, $PbCl_2$, Na_2SO_4, KCl) gemischt ist: BOGORODSKI (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 760).

Zu S. 305, Z. 9 v. u. — Diamagnetisch. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

Zu S. 307, Z. 18 v. o. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**. (1879) 1 u. 145; **26**, (1885) 161); OSTWALD (*Allgem. Chem.*, Leipzig 1893). Temp.-Koeff. der Leitfähigk.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **26**); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1895). — Ueber Diffusionsgeschwindigkeit: GRAHAM (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 257). —

Brechungsindex der Lsg.: CHÉVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Zu S. 308, Z. 24 v. o. — DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 424) konnte ein solches Doppelsalz aus gemischten Lsgg. nicht erhalten.

Natriummonosulfid. $Na_2S,9H_2O$. — Zu S. 311, Z. 20 v. o. — Tetragonal $a:c = 0:1:0.982$. Beobachtete Formen: p{110}, d{101}, o{111}. (110):(111) = *35°45'; $(111):(1\bar{1}1) = 70°2'$; (101) : (011) = 78°8'. RAMMELSBERG (*Handbuch Krist. phys. Chem.* **1881**, I. 212).

Zu S. 311, unten. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: BOCK (*Wiedem. Ann.* **30**, (1887) 631).

Natriummonosulfid-Lösung. — Zu S. 312, Z. 12 v. o. — Bei der Elektrolyse ziemlich konz. Lsgg. zeigt sich unter gewissen Umständen die Erscheinung, daß sich zuerst an der Anode Polysulfid bildet, nach einiger Zeit Abscheidung von Schwefel beobachtet wird, nach dem Anwachsen der Spannung dieser S wieder in Lsg. geht, wiederum Polysulfidbildung beginnt usw. Ausführliches über diese Erscheinung: KÜSTER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1906) 113).

Hydroschwefligsaures Natrium. $Na_2S_2O_4$. — Zu S. 316, Z. 4 v. u. —

Zur Konstitution: Baumann, Thesmar u. Frossard (*Bull. soc. Mulhouse* 74, 348; *C.-B.* **1905**, I, 795). Prud'homme (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 129). Dagegen: Bernthsen (*Ber.* **38**, (1904) 1048); Binz (*Z. Farb. Text. Ind.* **4**, (1905) 161).

Zu S. 316, Z. 1 v. u. — 2. Durch Einwirkung von SO_2 auf in Verdünnungsmitteln, wie Ae., befindliches Na oder Legierungen derselben. Bad. Anilin- u. Sodafabr. (*D. R.-P.* 148125). Vgl. S. 481 bei $K_2S_2O_4$. — 3. Man erhitzt unter gutem Rühren das kristallwasserhaltige Salz oder dessen konz. Lsg. mit hochprozentigem Alkohol. Bei etwa 52° tritt unter starker Kontraktion der Flüssigkeit und Absorption von Wärme Entwässerung ein, die nach 1 bis 2stündigem Erhitzen auf 65 bis 70° vollendet ist. Man filtriert, wäscht mit A. und trocknet im Vakuum bei 50 bis 60°. Noch einfacher darstellbar durch mehrstündiges Extrahieren des kristallwasserhaltigen Salzes am Soxhlet mit A., welcher mittels CaO andauernd entwässert wird. Staubtrockenes Pulver, an trockener Luft sehr beständig. Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1061); Bad. Anilin- u. Sodafabr. (*Franz. Pat.* 341718).

		Bazlen.
Na	26.46	26.07
S	36.80	36 59

Zu S. 317, Z. 21 v. u. — Außer NaCl und NaOH wirkt auch $NaHSO_3$ aussalzend. Dies ist von theoretischer Bedeutung zur Entscheidung der Frage, ob auch ein saures Salz, $NaHS_2O_4$ existiert. Da dies beim Aussalzen mit $NaHSO_3$ nicht ausfällt, so existiert es wahrscheinlich auch nicht. Durch Erhitzen nicht unverändert zu entwässern. Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1057).

		Bazlen. Ausgesalzen mit		
		NaOH	$NaHSO_3$	CH_3CH_2OH
Na	21.90	22.15	22.24	21.5
S	30.47	29.99	30.81	29.5

Zu S. 317, Z. 1 v. u. — Ueber elektrolytische Darstellung von Hydrosulfiten: Frank (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 450).

Zu S. 318, Z. 10 v. o. — Bei Einwirkung von Aldehyden auf Hydrosulfit entstehen sehr haltbare und für die Technik wichtige Reaktionsprodukte. Geht diese Reaktion ohne Zugabe freien Alkalis vor sich, so entsteht eine Art von Additionsprodukt der Komponenten; läßt man aber gleichzeitig Natronlauge einwirken, so erfolgt eine Spaltung des Hydrosulfits, indem sich nach $Na_2S_2O_4 + H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_2$ ein Natriumsalz einer Säure H_2SO_2 bildet, welche wohl zu unterscheiden ist von der hydroschwefligen Säure und von Bernthsen (*Ber.* **38**, (1905) 1048) *Sulfoxylsäure* genannt wird. Bisher kennt man von dieser Säure nur organische Derivate, vgl. daher *Handbücher der org. Chem.* und Bernthsen *loc. cit.*, ferner Bazlen (*Ber.* **38**, (1905) 1057); Reinking, Dehnel u. Labhardt (*Ber.* **38**, (1905) 1069); auch Meister, Lucius u. Brüning (*Engl. Pat.* (1903) 5867); Baumann, Thesmar u. Frossard (*Rev. gén. des Matières Colorantes*, (1905) Januar. Bad. Anilin- u. Sodafabr. (*D. R.-P.* 164807). Ueber Verbb. mit Ketonen unter anderem: Meister, Lucius u. Brüning (*D. R.-P.* 162875; *D. R.-P.* 165808).

Auf S. 318, Z. 19 v. o. lies $2NaHSO_3$ anstatt $NaHSO_3$.

Zu S. 318, Z. 19 v. o. — Die Zersetzung des Hydrosulfits wird durch verschiedene Substanzen verzögert: z. B. wirkt Trinatriumphosphat derartig, ohne die Reaktionswirkung des Hydrosulfits, sogar in der Kälte, zu stören; andere, wie Na_2SO_3, Formol, Acet- oder Benzaldehyd, Hexamethylentetramin, lassen die Reduktionswirkung erst bei 100° in Erscheinung treten. — Bei der Zersetzung wssr. Lsgg. scheinen sich viel mehr Sulfite und Bisulfite als Hyposulfate und Thionate zu bilden. Lumière u. Seyewetz (*Bull. Soc. Chim.* [3] **33**, (1905) 931). — $Na_2S_2O_4$ r

dagegen heftig mit Natriumpolysulfid, wobei H_2S entweicht, S ausfällt und die Lsg. farblos wird. Bei Gegenwart von NaOH verläuft die Reaktion nach $Na_2S_2O_4 + Na_2S_2 + 4NaOH = 2Na_2SO_3 + 2Na_2S + 2H_2O$. Bei Gegenwart überschüssigen Polysulfids entsteht aus dem Natriumsulfit noch Thiosulfat. Binz (*Ber.* **38**, (1905) 2051).

Schwefligsaures Natrium. $Na_2SO_3,7H_2O$. — Zu S. 319, Z. 20 v. o. — Monoklin; a : b : c = 1.048 : 1 : 0.765. $\beta = 93^\circ36'$. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, p{230}, r{101}, ϱ {$\bar{2}$01}, o{111}, o' {$\bar{1}$11}, ν' {$\bar{1}$22}. (230) : (2$\bar{3}$0) = *115°00'; (100) : (001) = *86°24'; (001) : (101) = *34°52'; (001) : (111) = 60°45'. Spaltbarkeit nach c. Rammelsberg.

Zu S. 320, Z. 15 v. o. — Brechungsindex der Lsg.: Chéveneau (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Saures Sulfit. $NaHSO_3$. — Zu S. 320, Z. 14 v. u. — Paramagnetisch. Meslin (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

Pyroschwefligsaures Natrium. $Na_2S_2O_5$. — Zu S. 321, Z. 20 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: Walden (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 529).

Schwefelsaures Natrium. — Zu S. 323, Z. 3 v. o. — Zur Theorie des Hargreaves-Prozesses: Keppeler (*Chem .Ind.* **28**, (1905) 173).

Zu S. 323, Z. 22 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.5918 : 1 : 1.250. Beobachtete Formen: c{001}, p{110}, r{101}, o{111}. s{131}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 61°14'; (101) : ($\bar{1}$01) = 129°20'; (111) : 1$\bar{1}$1) = *56°17'; (001) : (111) = *67°51'. Mitscherlich.

Zu S. 323, Z. 17 v. u. — Schmp. 880°. Ruff u. Plato (*Ber.* **36**, (1903) 2356); 897° Hüttner u. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215).

Zu S. 324, Z. 1 v. o. — Diamagnetisch. Meslin (*Compt. rend.* **140**, (1905) 782).

$Na_2SO_4,7H_2O$. — Zu S. 325, Z. 16 v. u. — Rhombisch (?); nach Marignac: (110) : (0$\bar{1}$0) = c 46°; (110) : (011) = c 61°; (010) : (011) = c 46'.

Zu S. 326, Z. 24 v. o. — Ueber Kristallolumineszenz: Trautz (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 1).

$Na_2SO_4,10H_2O$. — Zu S. 326, Z. 18 v. u. — Monoklin; a : b : c = 1.1160 : 1 : 1.2380. $\beta = 107^\circ45'$. Häufigste beobachtete Frrmen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, q{011}, s{021}, h{102}, k{$\bar{1}$02}, t{$\bar{1}$01}, o{111}, m{$\bar{1}$11}, n{$\bar{1}$12}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *93°29'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 99°36'; (100) : (001) = *72°15'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *49°50'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 69°18'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 86°48'. Haidinger.

Zu S. 327, Z. 9 v. u. — Durch Gegenwart von NaCl kann die Umwandlungstemperatur auf 17.9° herabgedrückt werden, durch NaCl und Glaserit auf 16.3, durch NaCl und Astrakanit auf 15.3 und durch NaCl, Glaserit und Astrakanit auf 13.7° Van't Hoff u. Meyerhoffer (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 1418).

Zu S. 329, Z. 19 v. o. — Leenhardt (*Compt. rend.* **141**, (1905) 188).

Zu S. 330, Z. 15 v. u. — Brechungsindex der Lsg.: Chéveneau (*Compt. rend.* **138** (1904) 1483).

$Na_3H(SO_4)_2$ — Zu S. 333, Z. 19 v. o. — Monoklin; a : b : c = 1.7216 : 1 : 0.9481; $\beta = 102^\circ10'$. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, r{210}, s{410}, m{111}, o{$\bar{1}$11}, n{$\bar{1}$21}, n'{$\bar{1}$21}, q{212}. (100) : (001) = *77°50'; (001) : (111) = *43°51'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *73°36'; ($\bar{1}$11) : $\bar{1}\bar{1}$1) = 83°40'; (121) : (1$\bar{2}$1) = 112°30'; (210) : (2$\bar{1}$0) = 80°10; (410) : (4$\bar{1}$0) = 45°38'. Marignac.

$NaHSO_4$. — Zu S. 333, Z. 11 v. u. — Triklin; a : b : c = 0.8224 : 1 : 1.2702; $\alpha = 94^\circ57'$; $\beta = 91^\circ50'$; $\gamma = 91^\circ42'$. Beobachtete Formen: n{1$\bar{1}$0}, m{110}, c{001}, a{100}, b{101}, r{10$\bar{1}$}, r{101}. q{0$\bar{1}$1}, o{1$\bar{1}$2}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *75°20'; (100) : (110) = *38°10'; (001) : (101) = *54°40'; (001) : (1$\bar{1}$0) = *90°20'; (001) : (110) = *84°20'. Marignac.

$NaHSO_4,1H_2O$. — Zu S. 334, Z. 20 v. u. — Monoklin; a : b : c = 1.8390 : 1 : 0.9913; $\beta = 91^\circ18'$. Beobachtete Formen: a{100}, r'{$\bar{1}$01}, o{111}, o{$\bar{1}$11}, s{311}, s'{311}. (100) : (111) = *68°15'; (111) : (1$\bar{1}$1) = *81°40'; (111) : (311) = 27°36'; ($\bar{1}$00) : $\bar{1}$01) = 62°41'. Marignac.

Auf S. 335, Z. 29 v. o. ist einzuschieben hinter N: *Einwirkungsprodukte von H_2O_2 auf Na_2SO_4.* — α) $Na_2SO_4,H_2O,{}^1/_2H_2O_2$. — Aus der Lsg. von Na_2SO_4 in nicht zu verdünntem H_2O_2 scheiden sich wasserhelle Kristalle von oktaedrischem Habitus, wahrscheinlich bipyramidale Formen des rhombischen Systems aus. Geruchlos, ziemlich luftbeständig, allmählich trübe werdend. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 rasch das W. und langsam das H_2O_2. Willstätter (*Ber.* **36**, (1903) 1829).

		Willstätter. 1.	2.	3.
Na_2SO_4	80.23			
H_2O	10.17	19.50		
$0.5H_2O_2$	9.60		9.71	9.44

β) $Na_2SO_4,9H_2O,H_2O_2$. — Folgt Text von Zeile 29 bis 33.

Unterschwefligsaures Natrium. $Na_2S_2O_3$. — Zu S. 336, Z. 28 v. o. — Bildet sich elektrolytisch unter Benutzung eines Diaphragmas, am besten bei 25° mit Hilfe einer konz. Na_2S-Lsg. an der Kathode und einer konz., schwach alkalisch gehaltenen Na_2SO_3-Lsg. an der Anode. Die Stromausbeute schwankt nach den Versuchsbedingungen zwischen 9 und 16%. Levi u. Voghera (*Att. dei Linc.* [5] **14**, II. (1905) 433); *C.-B.* **1906**, I, 315).

Zu S. 336, Z. 19 v. u. — Monoklin; a : b : c = 0.7016 : 1 : 0.5490. β = 103°58′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, p{110}, r{210}, g{021}, o{$\bar{1}$11}, m{$\bar{2}$12}, n{$\bar{2}$32}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 68°30′; (210) : (2$\bar{1}$0) = *37°36′; (001) : (2$\bar{1}$0) = *76°48′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *51°34′; (021) : (0$\bar{2}$1) — 29°50′. De la Prevostaye.

Zu S. 337, Z. 14 v. o. — Nach Young u. Mitchell (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1389) zeigen beide Formen keinen wahren Schmp., sondern verwandeln sich vor dem Schmelzen in ein Gemisch von Lsg. und niedrigerem Hydrat. Ein solches wird auch durch 1 bis 2 tägiges Stehen einer überschmolzenen Menge der gewöhnlichen Form erhalten und bildet große, durchscheinende Kristalle. Ueber Zusammensetzung und Existenzgrenzen dieser Hydrate: Young u. Burke (*J. Americ. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1413).

Zu S. 338, Z. 11 v. u. — Brechungsindex der Lsg.: Chéveneau (*Compt. rend.* 138, (1904) 1483).

Zu S. 338, Z. 1 v. u. — Reaktionen beim Erhitzen mit Schwermetallsalzen: Faktor (*Pharm. Post* **38**, (1905) 527).

Z. S. 339, Z. 2 v. o. — Die Lsg., mit Magnesiumband zum Sieden erhitzt, gibt $Mg(SH)_2$, mit fein verteiltem Fe, Ag, Cu oder Pb das entsprechende Sulfid, desgl. mit Bi, während Cd nur eine gelbe Färbung erzeugt. HgCl löst sich zunächst auf, beim Erwärmen fällt ein schwarzer Nd. Wird gleichzeitig $AuCl_3$ hinzugefügt, so fällt Au_2S_3 aus, während $HgCl_2$ in Lsg. bleibt. HgO wird zu schwarzem Sulfid; daselbst auch ausführlicheres über Reaktionen mit Tl-Salzen. Faktor (*Pharm. Post* **38**, (1905) 219).

Dithionsaures Natrium. $Na_2S_2O_6$. — Zu S. 339, Z. 12 v. u. — Entsteht bei der Elektrolyse von (nicht sauren) Lsgg. von Sulfit, eine Bildungsweise, welche derjenigen der Perkarbonate und Persulfate an die Seite zu stellen ist. Als Hauptprodukt entsteht übrigens Sulfat. Friessner (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 265).

$Na_2S_2O_6,2H_2O$. — Zu S. 340, Z. 5 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.989 : 1 : 0.594. Beobachtete Formen: a{100}, p{110}, r{101}, o{111}, x{121}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *89°22′; (101) : ($\bar{1}$01) = 62°00′; (110) : (111) = 49°48′; (111) : (101) = 26°59′. Heeren.

Trithionsaures Natrium. $Na_2S_3O_6$. — Zu S. 34

Kriställchen von neutraler Reaktion. Gut

$Na_2S_3O_6,3H_2O$. — Zu S. 341, Z. 9 v. o. — Rhombisch; Beobachtete Formen: m {110}, q {011}, b {010}. (110):(1̄10) = *53°30′; (011):(01̄1) = *69°46′. VILLIERS (*C. r.* **106**, (1888) 1356).

Tetrathionsaures Natrium. $Na_2S_4O_6$. — Zu S. 341, Z. 11 v. u. — Im Gegensatz zu Dithionat wird $Na_2S_4O_6$ von KCN in alkalischer Lsg. angegriffen und zwar nach: $Na_2S_4O_6 + 2KCN + 2NaOH = 2KCNS + Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + H_2O$. GUTMANN (*Ber.* **39**, (1906) 509).

Schwefligsaures Natrium-Ammonium. $(NH_4)Na_2H(SO_3)_2,4H_2O$. — Zu S. 344, Z. 4 v. u. — Monoklin; (110) : (1̄10) = 82°8′; (110) : (001) = 49°10′; (1̄10) : (1̄01) = 52°20′; (001) : (1̄01) = 63°50′. MARIGNAC.

Schwefelsaures Natrium-Ammonium. $(NH_4)Na(SO_4),2(3?)H_2O$. — Zu S. 345, Z. 25 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.4859 : 1 : 0.3166. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, n {210}, r {101}, ϱ {201}, q {011}, o {111}, x {211}. (110) : (1̄10) = *51°50′; (011) : (01̄1) = *35°08′; (111) : (11̄1) = 29°42′; (111) : (1̄11) = 63°42′; (101) : (1̄01) = 66°10′. MITSCHERLICH.

Salpetersaures- mit schwefelsaurem Natrium. $NaNO_3,Na_2SO_4,1,5H_2O$. — Zu S. 347, Z. 8 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.740 : 1 : 0.685. Beobachtete Formen: b {010}, c {001}, p {110}, q {011}. (110) : (1̄10) = *73°00′; (011) : (01̄1) = *69°50′; (110) : (011) = 70°21′. MARIGNAC.

Selensaures Natrium. Na_2SeO_4. — Zu S. 350, Z. 19 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.602 : 1 : 1.226. An {111} : (111) : (11̄1) = *56°47′; (111) : (1̄11) = 104°18′; (111) : (111̄) = *45°38′. MITSCHERLICH.

$Na_2SeO_4,10H_2O$. — Zu S. 350, Z. 14 v. u. — Monoklin; a : b : c = 1.106 : 1 : 1.2384; β = 107°54′. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, q {011}, o {1̄11}. (110) : (1̄10) = 92°55′; (001) : (011) = *49°41′; (100) : (011) = *78°32′; (001) : (100) = 72°6′; (1̄11) : (1̄1̄1) = 86°34′; (1̄00) : (1̄11) = 61°47′. TOPSÖE u. RAMMELSBERG (*Hdbch.* **1881**, I. 500).

Fluornatrium. NaFl. — Zu S. 352, Z. 18 v. o. — Schmp. 980°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357).

Zu S. 352, Z. 29 v. o. — Beim Erstarren der Schmelze von NaFl und KFl bildet sich eine diskontinuierliche Reihe von Mischkristallen. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (*Ber. Petersb. polyt. Inst.* **4**, (1905) 227); *C.-B.* **1906**, I, 528).

Natriumsubchlorid. — Zu S. 354, Z. 18 v. o. — WÖHLER u. KASARNOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 353) halten die Natur der Färbung, welche durch aktive Strahlen hervorgerufen wird, für eine andere als diejenige des natürlichen Steinsalzes. Die letztere sei bedingt durch eine bestimmte Verteilung organischer Materie im Steinsalz. Sie fanden 0.0579 % CO_2, 0.0158 % C und 0.0083 % H im blauen Steinsalz, welches auch bei feinem Verreiben seine blaue Farbe behielt. Es ist durch Erwärmen zu entfärben, im Cl-Strom bei 240°, im O-Strom bei 280°, im H-Strom bei noch höherer Temp. Abscheidung von C (wie beim Rauchtopas) ist dabei nicht bemerkbar. Daselbst ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Entfärbungstempp. des natürlichen und des künstlich durch Metalldampf gefärbten Steinsalzes; letzteres ist bei viel höherer Temp. haltbar. Auch durch Elektrolyse geschmolzener Alkalihalogenide lassen sich gefärbte Produkte erzielen, wenn das Halogen abgesaugt wird und von außen abgekühlt wird. WÖHLER u. KASARNOWSKI halten die gefärbten Alkalihaloide für kolloidale Lsgg. von Subhaloid in Haloid. — SIEDENTOPF vermutet, daß die Färbung

des natürlichen Steinsalzes einer früher vorhandenen sehr starken radioaktiven Emanation zu verdanken ist und in früheren Zeiten erheblich stärker war als jetzt. Er untersuchte das gefärbte Steinsalz mit dem Ultramikroskop und fand, daß die färbenden Teilchen starken Metallglanz zeigen, ganz unregelmäßig in der M., wohl in Spalten und Ritzen verteilt sind, eine Größe von etwa 0.4 μ besitzen und im Ultramikroskop rostbraun aussehen. Sie sind nicht rund, sondern wahrscheinlich nadel- oder blättchenförmig, beim Erhitzen laufen sie zusammen, wobei sich die Farbe des Salzes verändert, bei höherer Temp. wieder auseinander, wobei wiederum Farbenänderung eintritt. Dies läßt sich am besten erklären, wenn man annimmt, daß es sich um Einlagerung von Metallteilchen, nicht von Subchlorid handelt, da letzteres sonst in vielen Modifikationen auftreten können müßte und optisch dieselben Eigenschaften haben müßte, wie das Metall; es spricht auch dafür, daß blaue und violette kolloidale Alkalimetallsgg. dargestellt worden sind. SVEDBERG (*Ber.* **38**, (1905) 3619, vgl. S. 478 und S. 500). SIEDENTOPF (*Physikal. Ztschr.* **8**, (1905) 855). — Rotes Steinsalz verdankt seine Farbe beigemengtem Eisenoxyd. PIESZCZEK (*Pharm. Ztg.* **50**, (1905) 929).

Chlornatrium. NaCl. — Zu S. 355, Z. 11 v. o. — Ein Verfahren der „trockenen Raffination" hat sich in Amerika bewährt. Nach diesem wird Seewasser ganz zur Trocknis verdunstet, dann aus dem Salzgemisch durch überhitzten Wasserdampf das Kristallwasser entfernt und schließlich durch einen Exhaustor die leichten $MgCl_2$- und $MgSO_4$-Kristalle von den schweren NaCl-Kristallen abgeblasen. GOLDSMITH (*J. Franklin Inst.* **159**, 45; *C.-B.* **1905**, I, 633).

Zu S. 355, Z. 8 v. u. — Ueber Lichterscheinung beim Kristallisieren: TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 1).

Zu S. 356, Z. 23 v. u. — Schmp. 820°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357); 810° HÜTTNER u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215).

Zu S. 356, Z. 18 v. u. — Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Wismutchlorid ergibt das einfache Atomgewicht. RÜGHEIMER (*Ber.* **36**, (1903) 3030).

Zu S. 356, Z. 3 v. u. — Steinsalz übt eine Schirmwirkung gegen Becquerelstrahlen aus. ELSTER u. GEITEL (*Physik. Ztschr.* **6**, (1905) 733).

Zu S. 357, Z. 3 v. o. — Ueber gefärbtes NaCl vgl. S. 353—354.

$NaCl,2H_2O$. — Zu S. 358, Z. 9 v. o. — Monoklin a : b : c = 1.129 : 1 : 0.682; β) = 98°18'. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, n{210}, o{111}, o'{$\bar{1}$11}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 96°22'; (100) : (111) = 58°; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$11) = 59°. Nur angenäherte Messung! HANKEL.

NaCl, *Lösung.* — Zu S. 359, Z. 8 v. o. — Ueber Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen: SCHÜRR (*Journ. Chim. Phys.* **2**, (1904) 245); BRUNER u. TOLLOCZKO (*Journ. Chim. Phys.* **3**. (1905) 625).

Zu S. 359, unten. — Die Gefrierpunktserniedrigung in weniger als 0.1 normalen Lsgg. entspricht der Formel 3.5582 N—0.87452 N^2. Für höhere Konzentrationen ergaben sich folgende Werte:

Normalität:	0.301	0.253	0.201	0.151
Mol. Gefrierpunktserniedr.:	3.403°	3.408°	3.429°	3.434°

JAHN (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 129).

Zu S. 361, Z. 4 v. u. — Brechungsindex der Lsg.: CHÉVENEAU (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1483).

Zu S. 362, Z. 1 v. o. — Ueber Diffusionsgeschwindigkeit: GRAHAM (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 257).

Zu S. 362, Z. 20 v. u. — Fluidität u. Leitvermögen der konz. Lsg.: HECHLER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 157). Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH u. [illegible]
u. HOLBORN (*Leitverm. der Elektrolyte*, Leipzig 1898); KOH[illegible]
161); OSTWALD (*Allgem. Chem.*, Leipzig 1893); WALD[illegible]
Temp.-Koeff. des Leitvermög.: KOHLRAUSCH u. HOLBOR[illegible]
Chem. **4**, (1889) 96); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 18[illegible]

Zu S. 362, Z. 4 v. u. — In Glycol lösen sich bei 14.8° 31.7 % NaCl. OECHSNER DE CONINCK (*Bull. Acad. Belg.* **1905**, 275).

Zu S. 363, Z. 29 v. o. — Die Erstarrungskurve eines geschmolzenen Gemisches von NaCl mit KCl besitzt zwei sich schneidende Zweige, LE CHATELIER; RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357); bei langsamerer Abkühlung ist sie dagegen eine kontinuierliche Linie. Bei einer Temp. von 400° findet sich in der Kurve ein Haltepunkt der darauf deutet, daß die bis hierher kontinuierlich Reihe von Mischkristallen sich in ihre Komponenten scheidet. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (*C.-B.* **1906**, I, 526).

Chlorsaures Natrium. $NaClO_3$. — Zu S. 368, Z. 10 v. u. — Man bringt Cl, elektrolytisch in der Flüssigkeit entwickelt oder auch durch Einleiten, mit Na_2CrO_4 zusammen. Es reagiert nach: $6Na_2CrO_4 + 6Cl = 3Na_2Cr_2O_7 + 5NaCl + NaClO_3$. Das NaCl wird abgeschieden entweder durch Eindampfen der Lsg. oder durch Fortführung des Prozesses unter Zufügung von frischem Na_2CrO_4. Chlorat und Bichromat sind auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht trennbar. GIBBS (*D. R.-P.* 164881); daselbst auch über die zur elektrolytischen Entwickelung des Chlors in der Flüssigkeit geeignete Apparatur.

Zu S. 370, Z. 12 v. o. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: OSTWALD (*Allgem. Chem.* Leipzig 1893).

Ueberchlorsaures Natrium. $NaClO_4$. — Zu S. 370, Z. 11 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: WALDEN (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 49).

Bromnatrium. NaBr. — Zu S. 371, Z. 14 v. o. — Schmp. 765°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2356); 749° HÜTTNER u. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 215).

Zu S. 371, Z. 22 v. o. — Bildet bei hoher Temp. mit KBr Mischkristalle, die aber bei niederer wieder in die Komponenten zerfallen. Dies geht aus der Erstarrungskurve der Schmelze und aus ihrer Lösungswärme hervor. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (*Ber. Petersb. polyt. Inst.* 4, (1905) 227, *C.-B.* **1906**, I, 527).

Zu S. 372, Z. 34 v. u.:

Molekul. Gefrierpunktsern.	3.444°	3.459°	3.511°	3.544°	3.602°
In Lsgg. von Normalität:	0.305	0.203	0.102	0.0538	0.0254

JAHN (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 129).

Zu S. 372, Z. 18 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: OSTWALD (*Allgem. Chemie*, Leipzig 1893). Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°: JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* **34**, 1905) (357).

Zu S. 372, Z. 18 v. u. — Leitvermögen in Aceton. DUTOIT u. LEVIER (*Journ. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435).

Bromsaures Natrium mit Bromnatrium. $3NaBrO_3,2NaBr, 3H_2O$. — Zu S. 373, Z. 21 v. u. — Monoklin, a : b : c = 1.2715 : 1 : 0.9094; β = 99°16'. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, n {310}, o {$\bar{1}$11}. ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$) = *76°40'; (110) : (1$\bar{1}$0) = *102°54'; (11$\bar{1}$) : (110) = *43°40'; (001) : (110) = 84°13'; (100) : (001) = 80°44'. Häufig Zwillinge nach {100}. MARIGNAC (*Ann. Minn.* [5] 12).

Jodnatrium. NaJ. — Zu S. 374 Z. 12 v. o. — Bei hoher Temp. kristallisieren aus der geschmolzenen Mischung von NaJ und KJ Mischkristalle, die aber bei niederer wieder zerfallen. Ersteres geht aus der Form der Erstarrungskurve hervor, letzteres aus der verschiedenen Lösungswärme von schnell und langsam erstarrten Gemischen, indem sich bei schnellem Erstarren u. U. Uebersättigungserscheinungen zeigen können. KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNY (*Ber. Petersb. polyt. Inst.* 4, (1905) 227; *C.-B.* **1906**, I, 527).

Zu S. 374, Z. 16 v. o. — Schmp. 656°. RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 2357).

$NaJ,2H_2O$. — Zu S. 374, S. 13 v. u. — Monoklin? Beobachtete Formen: b {010}, c {001}, p {110}, q {011}, o {$\bar{1}$11}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *61°28'; (001) : (110) = *70°12'; (001) : (011) = 30°13'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *56°14'. MITSCHERLICH.

Z. S. 375, Z. 22 v. u. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: KOHLRAUSCH (*Wiedem. Ann.* **6**, (1879) 1 u. 145); OSTWALD (*Allgem. Chem.*,). Fluidität und Leitvermögen der konz. Lsg.

HECHLER (*Ann. Phys.* [4] **15**, (1904) 157). Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zwischen 0 und 35°. JONES u. WEST (*Americ. Chem. J.* **34**, (1905) 357). — Ueber Leitfähigkeit in Gemischen von W., A. und Methylalkohol. CARROLL (*Americ. Chem. J.* **32**, (1904) 521). — Leitvermögen in Aceton. DUTOIT u. LEVIER (*Journ. Chim. Phys.* **3**, (1905) 435). — Elektrolyse in Acetonlsg. LEVI u. VOGHERA (*Gazz. chim. ital.* **35**, I, (1905) 277).

Zu S. 375, Z. 10 v. u. — Ll. in abs. Methylalkohol, mit dem es eine Verbindung $NaJ,3CH_4O$ bildet. Aus Aethylalkohol kristallisiert NaJ,C_2H_6O; n-Propylalkohol löst etwa 33 % NaJ und gibt ein Alkoholat $5NaJ,3C_3H_8O$. LOEB (*J. Americ. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1019).

Natriumpolyjodid. — Zu S. 375, Z. 5 v. u. — Ueber Polyjodide in wssr. Lsg. und in Lsg. von Nitrobenzol und Toluol, vgl. *Kaliumpolyjodid*, DAWSON u. GOODSON, S. 486.

Jodsaures Natrium. $NaJO_3,5H_2O$. — Zu S. 378, Z. 2 v. o. — Rhombisch; a : b : c = 0.9534 : 1 : 0.6607. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, p {110}, q {011}, o {111}. $(110):(1\bar{1}0)$ = *87°15'; $(011):(0\bar{1}1)$ = 66°54'; (110) : (111) = *46°15'; $(111):(1\bar{1}1)$ = 57°00'; $(111):(\bar{1}11)$ = 60°4'. RAMMELSBERG (*Hdbch.* **1881**, I, 331).

Zu S. 378, Z. 18 v. o. — Leitfähigk. in wssr. Lsg.: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49).

Natriumbijodat. — Zu S. 378, Z. 27 v. u. — Nach Untersuchungen des Systems $NaJO_3$-HJO_3-H_2O von MEERBURG (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 324) soll das Trijodat wasserfrei sein. Bei 30° gibt es in dem System kein Bijodat $NaH(JO_3)_2$, (PENNY), sondern nur ein Pyrosalz $Na_2O,2J_2O_5$. MEERBURG.

Jodsaures Natron mit Chlornatrium. $2NaJO_3,3NaCl,18H_2O$. — Zu S. 379, Z. 1 v. o. — Triklin; a : b : c = 1.1309 : 1 : 1.0436; α = 102°57'; β = 99°9'; γ = 94°56. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, p' $\{1\bar{1}0\}$, r {101}, g $\{\bar{1}01\}$, q {011}, k $\{0\bar{1}1\}$, m $\{1\bar{1}1\}$, o {111}, h $\{\bar{1}11\}$, d $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, o {112}, n {121}. (100) : (010) = *82°44'; (010) : (001) = *76°00'; (100) : (001) = *79°24'; $(110):(1\bar{1}0)$ = 97°49'; $(1\bar{1}0):(100)$ = 53°6'; (100) : (110) = 44°46'; (001) : (011) = *38°45'; $(001):(0\bar{1}1)$ = 53°13'; (100) : (101) = *42°8'; $(111):(1\bar{1}1)$ = 69°54'; $(111):(\bar{1}11)$ = 58°16'; (111) : (110) = 28°50'; $(1\bar{1}1):(1\bar{1}0)$ = 39°19'. Häufig nach {001}. RAMMELSBERG.

Jodnatrium mit jodsaurem Natrium. — Zu S. 380, Z. 14 u. ff. — Streiche die Buchstaben a und b über den Analysenzahlen.

Ueberjodsaures Natrium. NaH_4JO_6; $Na_2H_3JO_6$; $Na_3H_2JO_6$; Na_5JO_6. — Zu SS. 380 bis 383. — Leitfähigkeit dieser vier Salze in wssr. Lsg.: WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 49).

Dinatriumorthophosphat. $Na_2HPO_4,12H_2O$. — Zu S. 392, Z. 19 v. u. — Monoklin; a : b : c = 1.7319 : 1 : 1.4163; β = 121°24'. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, r' $\{\bar{1}01\}$, n {310}, q {023}, o {111}, o' $\{\bar{1}11\}$, x $\{83\bar{8}\}$. $(110):(1\bar{1}0)$ = *112°4'; (001) : (100) = *58°36'; $(001):(\bar{1}01)$ = 50°22'; $(023):(0\bar{2}3)$ = 77°45'; (001) : (111) = 44°24'; $(001):(\bar{1}11)$ = 67°34'; (001) : (110) = 73°5. Ebene der opt. Achsen {010}. DUFET (*Bull. soc. franc.* **10**, (1887), 77).

Natriumsesquiphosphat. Na_3PO_4,H_3PO_4. — Zu S. 394, Z. 1 v. u. — Man läßt auf 1 kg kristallisiertes Dinatriumphosphat 210 ccm H_3PO_4 vom spez. Gew. 1.35 einwirken, wobei sich die Temp. auf —13° erniedrigt. Die entstandene Flüssigkeit zeigt bei 15° 49° Bé. Nach der Konzentration bis zur Hautbildung scheidet sich nach längerem Stehen das Salz in Prismen ab. Fast in allen Verhältnissen in W. lösl., neutral gegen Lakmus, nicht hygroskopisch. JOULIE (*Compt. rend.* **134**, 604; *C.-B.* **1902**, I.).

Mononatriumorthophosphat. NaH_2PO_4. — Zu S. 396, Z. 21 v. o. — Temp.-Koeff. der Leitfähigk.: ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 96); DÉGUISNE (*Dissert.* Straßburg 1889).

Dinatriumpyrophosphat. $Na_2H_2P_2O_7,4H_2O$. — Zu S. 400, Z. 11 v. o. — Monoklin; a : b : c = 1.9514 : 1 : 3.3385; β = 94°45'. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, r{101}, r'{$\bar{1}$01}, o{111}, o'{$\bar{1}$11}, ω{113}, ω'{$\bar{1}$13}. (100) : (001) = 85°15'; (001) : (101) = 56°10'; (001) : ($\bar{1}$01) = *62°15; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = *32°30'; (001) : (111) = 73°0'; (001) : ($\bar{1}$11) = 76°30'; (001) : (113) = 50°10'; (001) : ($\bar{1}$13) = 52°30'. RAMMELSBERG.

Natriumammoniumorthophosphat, $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$. — Zu S. 410, Z. 25 v. o. — Monoklin; a : b : c = 2.8826 : 1 : 1.8616; β = 99°18'. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, p{110}, n{310}, r{101}, ϱ{$\bar{1}$01}, s{201}, σ{$\bar{2}$01}, o{112}, x{$\bar{1}$12}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *141°16'; (100) : (001) = *80°42'; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) = 63°52'; (112) : (1$\bar{1}$2) = 66°0'; ($\bar{1}$12) : ($\bar{1}\bar{1}$2) = 85°8'; (001) : (110) = 86°56'; (001) : (101) = 30°14'. MITSCHERLICH.

Borsaures Natrium. $Na_2O,B_2O_3,8H_2O$. — Zu S. 416, Z. 17 v. u. — Triklin; Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, o{111}, o'{$\bar{1}$11}. (001) : (100) = 62°30'; (001) : (110) = 72°20'; (001) : (1$\bar{1}$0) = 74°40'; (100) : (110) = 38°50'; (100) : (1$\bar{1}$0) = 56°20'; (111) : ($\bar{1}$11) = 96°05. DITSCHEINER (*Ber.* 7, 702). (Nicht wie im Text 402.)

$Na_2O,2B_2O_3,5H_2O$. — Zu S. 419, Z. 17 v. o. — Nicht regulär; hexagonal a : c = 1 : 1.87. Beobachtete Formen: r{100}, ϱ{110}, c{111}; r und c bilden miteinander eine Oktaeder ähnliche Kombination (100) : (010) = *103°38'; (101) : (110) = 79°57'; (111) : (100) = 65°11'. ARZRUNI.

$Na_2O,2B_2O_3,10H_2O$. — Zu S. 419, Z. 20 v. u. — a : b : c = 1.0995 : 1 : 0.5629; β = 106°35'. Beobachtete Formen: a (M){100}, b (T){010}, c (P){001}, m (r){110}, q (s){041}, o{$\bar{1}$11}, s (Z){$\bar{2}$21}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *93°00' : (001) : (110) = 78°40'; (001) : (100) = *73°25'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *57°26'; 041) : (0$\bar{4}$1) = 130°16'. Zwillinge nach {100}; Die Flächen P bilden einen einspringenden Winkel von 33°10'. RAMMELSBERG.

Zu S. 419 Z. 22 v. u. — Die Umwandlungstemp. von $Na_2B_4O_7,10H_2O$ zu $Na_2B_4O_7,5H_2O$ liegt bei 60°, die höchste Temp. für die Bildung des natürlichen Tinkal bei 39°. Die tiefste Temp. der Bildung des Pentahydrates bei 35.5°. Unabhängig von der Temp. kann Borax von NaCl, KCl, Na_2SO_4 und Glauberit begleitet sein. VAN t'HOFF u. BLASDALE (*Ber. Berl. Acad.* **1905**, 1086; *C.-B.* **1906**, I. 697).

Zu S. 421, Z. 29 v. o. — Kaliumborat und NaCl setzen sich in wssr. Lsg. sowohl bei 25° wie bei 83° vollständig zu Natriumborat und KCl um. Folgende Tabelle zeigt die Sättigung der Lsgg. von $Na_2B_4O_7$, NaCl, KCl, Na_2SO_4 und K_2SO_4

bei 25°:

Sättigung an Borax, NaCl und	In Molekülen auf 1000 Mol. H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
— — — — — — — — —	54	—	—	1.01
Kaliumchlorid	45.4	19.6	—	1.39
Natriumsulfat	49.7	—	12.5	1.07
Natriumchlorid u. Glaserit	44.8	18.4	4.5	1.46
Natriumsulfat u. Glaserit	43.5	9.2	14.6	1.18

bei 83°:

Sättigung an Borax, NaCl und	In Molekülen auf 1000 Mol. H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
— — — — — — — — —	50.5	· ·	—	8.9
Kaliumchlorid	33.1	39.5	—	19.1
Natriumsulfat	52	—	8.8	10.1
Natriumchlorid u. Glaserit	29.1	40.5	4.6	19.7
Natriumsulfat u. Glaserit	30.7	20.9	10.9	13.5

Na_2CO_3 mit $1H_2O$. — Zu S. 439, Z. 27 v. u. — a : b : c = 0.8268 : 1 : 0.8088. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, r{101}, ϱ{102}, q{021}, s{122}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 79°10'; (101) : ($\bar{1}$01) = 88°44'; (102) : (100) = *63°56'; (122) : (1$\bar{2}$2) = 72°00'; (122) : ($\bar{1}$22) = 41°38'. MARIGNAC.

Na_2CO_3 mit $7H_2O$. — Zu S. 441, Z. 17 v. u. — a : b : c = 0.751 : 1 : 0.360. a{100}, b{010}, p{210}, s{230}, q{021}, o{111}, n{121}. (210) : (2$\bar{1}$0) = 41°10'; (230) : (2$\bar{3}$0) = 96°48'; (021) : (0$\bar{2}$1) = 71°34'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 26°00. RAMMELSBERG. Fig. 33.

Na_2CO_3 mit $10H_2O$. — Zu S. 442, Z. 27 v. o. — a : b : c = 1.4186 : 1 : 1.4828. β = 122°20′. Beobachtete Formen: h{100}, L{010}. M{110}, o{$\bar{1}$11}, e{$\bar{1}$01}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *100°20′; (100) : (10$\bar{1}$) = *58°32′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 103°32′; (110) : (11$\bar{1}$) = 36°5′. Mohs.

Wässrige Lsg.: — Zu S. 444, Z. 14 v. u. — Leitfähigkeit: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* 6, (1879) 1 u. 145; 26, (1885) 161); daselbst auch Temp.-Koeff., ebenso bei Déguisne, (*Dissert.* Straßburg 1895).

$NaHCO_3$. — Zu S. 449, Z. 18 v. o. — Monoklin; a : b : c = 0.7645 : 1 : 0.3582; β=93°19′. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, p{110}, r{101}, o{111}, o′{$\bar{1}$11}. (110):(1$\bar{1}$0) = *75°4′; (100) : (101) = *62°12′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 35°10′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *37°30′. Schabus.

Essigsaures Natrium, $CH_3.CO_2Na,3H_2O$. — Zu S. 451. Z. 17 v. o. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.1852 : 1 : 0.9964; β = 111°44′. Beobachtete Formen: p{110}, a{100}, b{010}, c{001}, o{111}, o′{11$\bar{1}$}, r′{20$\bar{1}$}. Meist prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *95°30′; (001) : (110) = *75°35′; (001) : ($\bar{2}$01) = 76°25′; (111) : (111) = 62°28′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 83°16′. Brooke (*Ann. Phil.* 22, 39). Siehe auch Haushofer (*Z. Kryst.* 4, 572).

Leitfähigk. in wssr. Lsg.: Kohlrausch (*Wiedem. Ann.* 6, (1870) 1 u. 145; 26, (1885) 161). Temp.-Koeff.: Arrhenius (*Z. physik. Chem.* 4, (1889) 96).

Saures oxalsaures Natrium, $NaHC_2O_4,H_2O$. — Zu S. 454, Z. 21 v. o. — Monoklin; a : b : c = 0.3651 : 1 : 0.890. β = 104°49′. Beobachtete Formen: b{010}, c{001}, m{110}, μ{370}, x{377}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 38°48′; (370) : (3$\bar{7}$0) = *78°48′; (001) : (370) = *78°36′; (377) : (010) = *62°4′; (370) : (377) = 32°15′. Loschmid (*Wien. Akad. Ber.* 51).

Neutrales weinsaures Natrium, $Na_2H_4C_4O_6$; α) *Traubensaures.* — Zu S. 454, Z. 18 v. u. — Rhombisch. a : b : c = 0.5018 : 1 : 0.6588. Beobachtete Formen: a{100}, m{110}, r{102}, x{122}, y{144}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *53°18′; (102) : ($\bar{1}$02) = *66°34′; (122) : (1$\bar{2}$2) = 57°42′; (122) : ($\bar{1}$22) = 57°28′. Lang (*Ber. Wien. Ak.* 45, 117).

β) *Rechts- und linksweinsaures Natrium, Mit 2 Mol.* H_2O. — Zu S. 454, Z. 3 v. u. — Rhombisch; a : b : c = 0.7789 : 1 : 0.6708. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, m{110}, q{011}, k{012}, r{101}, ϱ{102}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *75°50′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 67°43′; (101) : (10$\bar{1}$) = 81°28′; (102) : (10$\bar{2}$) = *46°36′. Schabus.

Saures weinsaures Natrium, $NaH_5C_4O_6,H_2O$. α) *Aktives.* — Zu S. 455, Z. 3 v. u. — Rhombisch. a : b : c = 0.818 : 1 : 683. Beobachtete Formen: a{100}, m{110}, q{011}, o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *78°34′; (011) : (011) = 68°40′; (110) : (111) = *42°50′. Spaltbar nach {010}. Brio (*Wien Ber. Ak.* 55, 874).

Zu S. 456, Z. 8 v. o. — Temp.-Koeff. der Leitfähigk.: Déguisne (*Dissert.* Straßburg 1895).

Natrium-Ammoniumtartrat. a) *Traubensaures* $Na(NH_4)H_4C_4O_6,H_2O$. — Zu S. 456, Z. 23 v. u. — Monoklin; a : b : c = 2.0278 : 1 : 3.0038; β = 94°24. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, m{110}, r{101}, r′{$\bar{1}$01}, o{111}, o′{11$\bar{1}$}, x{211}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *127°22′; (110) : (001) = *88°3′; (001) : (101) = 52°59′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 116°36′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 120°12′. Spaltbar nach a. Scacchi (*Rendic. d. Acc. di Napoli 1865*).

Zu S. 456, Z. 13 v. u. — Nach Wyrouboff (*C. r.* 102, (1886) 627) kristallisiert oberhalb 28° das monokline traubensaure Salz, unterhalb die beiden Seignettesalze.

d- und l-weinsaures Natrium-Ammonium. $NaNH_4C_4H_4O_6,4H_2O$. — Zu S. 457, Z. 2 v. o. — Rhombisch. a : b : c = 0.8233 : 1 : 0.420. Beobachtete Formen: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, n{210}, ν{120}, q{011}, k{021}, r{101}, o{111}, x{211}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *78°56′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 45°34′; (101) : (10$\bar{1}$) = 54°4′; (001) : (111) = *33°28′. 0 erscheint meist als linkes Sphenoid. Rammelsberg (*Pogg.* 96, (1855) 37).

Diborweinsaures Natrium. — Zu S. 457, Z. 22 v. o. — Lies $Na_2H_2(BO)_2C_4O_6$ für $Na_2C_4H_2O_6(BO)$.

Zu S. 458, Z. 22 v. u. — Ließ Natriumkohlenstoffsesquisulfid anstatt Natriumkohlensesquisulfid.

Kalium-Natriumsulfat. — Zu S. 463, Z. 29 v. o. — 1. Form monoklin? Einmal wurden pseudohexagonale, kompliziert lammellierte Prismen beobachtet. 2. Form Trigonal. a : c = 1 : 1.2904; α = 87°58′. Beobachtete Formen: c{0001}, r{10$\bar{1}$1}, ϱ{01$\bar{1}$1}, m{10$\bar{1}$0}, n{11$\bar{2}$0}, s{11$\bar{2}$2}, x{02$\bar{2}$1}. Pyramidale und prismatische Kristalle. (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 49°4′; (0001) : (10$\bar{1}$1) = 56°8′. Spaltbar unvollkommen nach c. Optisch einaxig positiv. Gossner (*Z. Kryst.* 39, (1903) 155).

Chlornatrium mit dithionsaurem Kalium. $NaCl,K_2S_2O_6$. — Zu S. 468, Z. 11 v. o. — Als Mittelwert der sehr schwankenden Messungen ergibt sich für $(111):(11\bar{1}) = 74^\circ 19'$. — Daraus a : c = 1 : 0.93. C. PAPE.

Kalium-Natriumhypophosphat. $Na_2K_2P_2O_6,9H_2O$. — Zu S. 468, Zeile 11 v. u. — Rhombisch: a : b : c = 1.0728 : 1 : 1.0845. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, o {111}, u {334}. $(001):(111) = 56^\circ$; $(001):(334) = 36^\circ 35'$. Sehr nahe tetragonaler Symmetrie; Optisch aber 2-axig. BANSA (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 157).

Kalium-Natriumorthophosphat. $KNaHPO_4,7H_2O$. — Zu S. 469, Z. 6 v. o. — a : b : c = 1.2278 : 1 : 1.3574; $\beta = 96^\circ 21'$. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, n {210}, o {111}, o' $\{\bar{1}11\}$, r $\{\bar{1}01\}$. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*101^\circ 20'$; $(100):(001) = {}^*83^\circ 39'$; $(001):(\bar{1}01) = {}^*51^\circ 23'$; $(111):(1\bar{1}1) = 81^\circ 20'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 87^\circ 36'$. MITSCHERLICH.

Kalium-Natriumkarbonat. a) *Gesättigtes.* $KNaCO_3,6H_2O$. — Zu S. 470, Z. 24 v. o. — a : b : c = 0.739 : 1 : 0.814. $\beta = 103^\circ 24'$. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}, n {120}, ν {210}, q {011}, k {012}, k {014}, r {101}, r' $\{\bar{1}01\}$, s $\{\bar{1}21\}$, z $\{\bar{1}41\}$. Kurz prismatisch nach der c-Achse. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*71^\circ 12'$; $(011):(0\bar{1}1) = 76^\circ 45'$; $(100):(001) = 76^\circ 36'$; $(100):(10\bar{1}) = {}^*48^\circ 12'$; $(\bar{1}01):(001) = {}^*55^\circ 12'$; $(\bar{1}21):(\bar{1}\bar{2}1) = 101^\circ 2'$; $(141):(\bar{1}\bar{4}1) = 135^\circ 44'$. MARIGNAC.

β) $K_2CO_3,6H_2O,3(Na_2CO_3,6H_2O)$. — Zu S. 470, Z. 5 v. u. — Monoklin. a : b : c = 0.7104 : 1 : 0.7800. $\beta = 104^\circ 25'$. Beobachtete Formen: m {110}, q {011}. $(110):(1\bar{1}0) = 70^\circ 28'$; $(\bar{1}10:(011) = 77^\circ 38'$; $(011):(0\bar{1}1) = 77^\circ 41$; $(110):(011) = 59^\circ 29$. Oktaëdrischer Habitus. HUGONEUQ u. MOREL.

Kalium-Natriumtartrat. $KNaH_4C_4O_6$. a) *Traubensaures.* α) *Mit 5 Mol.* H_2O. — Zu S. 471, Z. 23 v. o. — Monoklin. a : b : c = 2.2762 : 1 : 3.5452; $\beta = 97^\circ 51'$. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, m {310}, r {103}, s $\{\bar{1}01\}$, x {329}, y {349}, x' $\{\bar{3}29\}$. Prismatischer Habitus. $(100):(329) = {}^*62^\circ 32'$; $(103):(329) = {}^*33^\circ 18'$; $(32\bar{9}):(100) = {}^*53^\circ 8'$; $(310):(3\bar{1}0) = 73^\circ 50'$; $(32\bar{9}):(010) = 53^\circ 42'$; Leicht spaltbar nach {310}. Ebene der opt. Achsen senkrecht zu {010}. W. WYROUBOFF, *Z. f. Kryst.* **14**, 109. Ref.

β) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Zu S. 471, Z. 15 v. u. — Lies: Kristallform wie Seignettesalz, nur holoedrisch (bipyramidal ausgebildet).

b) *d- (und l-) weinsaures.* $KNaH_4C_4O_6,4H_2O$. — Zu S. 472, Z. 20 v. o. — Lies: *Seignettesalz. Rochellesalz.* Große, wasserhelle, 4—16 seitige, rhombisch, bisphenoidisch. PASTEUR, BERNHARDI (*N. Tr.* 7, 2, 55); BROOKE (*Ann. Phil.* **21**, 451); HANKEL (*Pogg.* **49**, 502). a : b : c = 0.8317 : 1 : 0.4296. Beobachtete Formen: c {001}, p {110}, p' {120}, p² {210}, a {100}, b {010}, seltener: o {111}, v {211}, q {011}, r {101}. Prismatisch nach der c-Achse. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*79^\circ 30'$; $(210):(2\bar{1}0) = 117^\circ 58'$; $(011):(0\bar{1}1) = {}^*46^\circ 30'$; $(101):(10\bar{1}) = 54^\circ 38'$; $(001):(111) = 33^\circ 54'$; $(111):(1\bar{1}1) = 41^\circ 46'$; $(211):(2\bar{1}1) = 33^\circ 16'$. Die Pyramide x erscheint vorwiegend als rechtes Sphenoid, o als linkes. RAMMELSBERG.

Mesoweinsaures Rubidium-Natrium. $RbNaH_4C_4O_6,2.5H_2O$. — Zu S. 474, Z. 20 v. o. — Asymmetrisch. a : b : c = 2.3838 : 1 : 3.3268; $\alpha = 86^\circ 56'$; $\beta = 101^\circ 54'$; $\gamma = 81^\circ 38'$. Beobachtete Formen: m {310}, μ $\{3\bar{1}0\}$, b {010}, c {001}, o {112}, x $\{3\bar{1}6\}$, x' $\{3\bar{1}\bar{6}\}$, y $\{91\bar{6}\}$. $(001):(100) = 77^\circ 29'$, $(100):(010) = 99^\circ 13'$; $(001):(010) = {}^*95^\circ 0'$; $(3\bar{1}0):(0\bar{1}0) = {}^*57^\circ 57'$; $(310):(3\bar{1}0) = {}^*75^\circ 38'$; $(310):(001) = {}^*82^\circ 40'$; $(3\bar{1}0):001) = 77^\circ 56'$; $(3\bar{1}6):(001) = {}^*38^\circ 0$. WYROUBOFF. (*Z. f. Kryst.* **14**, 111, Ref.)

Lithium-Natriumsulfat, wasserfrei. $NaLiSO_4$. — Zu S. 475, Z. 4 v. o. — a : c = 1 : 2.4606. Kombination von c {0001}, d $\{10\bar{1}1\}$, p $\{10\bar{1}0\}$. d ist rhomboëdrisch ausgebildet; das Prisma zeigt drei große glänzende und drei schmale matte Flächen; $(10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = 57^\circ 00'$. Pyroelektrisch. SCACCHI.

RAMMELSBERG beschreibt ein Hydrat von unsicherer Zusammensetzung als hexagonal.

Lithium-Natriumtartrat. $LiNaC_4H_4O_6,2H_2O$. — Zu S. 477, Z. 7 v. u. — Als traubensaures Salz: Monoklin; a : b : c = 1.762 : 1 : 1.794. $\beta = 98^\circ 15'$. Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, q {011}, r {101}, r' $\{\bar{1}01\}$, o {211}, o' $\{\bar{2}11\}$, s {121}. Prismatisch nach der c-Achse, a und r' herrschend. $(110):(1\bar{1}0) = 120^\circ 20'$; $(100):(001) = {}^*81^\circ 45'$; $(100):(10\bar{1}) = {}^*68^\circ 32'$; $(110):(10\bar{1}) = {}^*70^\circ 46'$; $(211):(2\bar{1}1) = 73^\circ 8'$; $(\bar{2}11):(\bar{2}\bar{1}1) = 79^\circ 28'$. SCACCHI.





